

인산-산성불화암모늄-킬레이트제 혼합용액에 의한 폐태양전지로부터 실리콘웨이퍼의 회수

구수진 · 주창식*[†]

부경대학교 방위과학기술연구소

*부경대학교 화학공학과

608-739 부산시 남구 신전로 365

(2013년 8월 8일 접수, 2013년 9월 21일 수정본 접수, 2013년 9월 29일 채택)

Recovery of Silicon Wafers from the Waste Solar Cells by H₃PO₄-NH₄HF₂-Chelating Agent Mixed Solution

Su-Jin Koo and Chang-Sik Ju*[†]

Institute of Defense Science & Technology, Pukyong National University,

**Department of Chemical Engineering, Pukyong National University,*

365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 608-739, Korea

(Received 8 August 2013; Received in revised form 21 September 2013; accepted 29 September 2013)

요 약

실리콘계 태양전지 제조과정에서 발생하는 불량품에서 실리콘웨이퍼를 회수하는 연구를 수행하였다. 상온(25 °C)에서 인산용액 농도, 산성불화암모늄 농도, 킬레이트제 종류 및 농도를 변화시키면서 폐태양전지의 반사방지막 및 N층의 제거 효율을 조사하였다. 10 wt% 인산, 2.0 wt% 산성불화암모늄, 1.5 wt% Hydantoin 사용 시 제거 효율이 가장 우수 하였다. 인산농도가 증가할수록 미세입자의 표면전위가 (+)로 변하여 정전기적 인력에 의해 실리콘웨이퍼 표면에 재흡착하여 표면처리 전보다 두께가 두꺼워졌으며, 표면의 오염도도 증가하였다. 인산-산성불화암모늄-킬레이트제 용액에 의한 표면처리방법은 모든 공정이 상온에서 수행되며, 공정이 단순하고, 폐수 발생량이 적고, 표면제거 효율이 우수한 방법으로 폐 태양전지의 재활용 및 기존 RCA 세정법의 대안으로 가능성이 매우 클 것으로 판단되었다.

Abstract – Recovery method of silicon wafer from defective products generated from manufacturing process of silicon solar cells was studied. The removal effect of the N layer and antireflection coating (ARC) of the waste solar cell were investigated at room temperature (25 °C) by variation of concentration of H₃PO₄, NH₄HF₂, and concentration and types of chelating agent. Removal efficiency was the best in the conditions; 10 wt% H₃PO₄, 2.0 wt% NH₄HF₂, 1.5 wt% Hydantoin. Increasing the concentration of H₃PO₄, the surface contamination degree was increased and the thickness of the silicon wafer became thicker than the thickness before surface treatment because of re-adsorption on the silicon wafer surface by electrostatic attraction of the fine particles changed to (+). The etching method by mixed solution of H₃PO₄-NH₄HF₂-chelating agents was expected to be great as an alternative to conventional RCA cleaning methods and as the recycle method of waste solar cells, because all processes are performed at room temperature, the process is simple, and less wastewater, the removal efficiency of the surface of the solar cell was excellent.

Key words: Silicon Wafer, Solar Cell, Chelating Agent, H₃PO₄, NH₄HF

1. 서 론

최근 화석연료 고갈, 지구온난화에 기인한 기후변화, 원전의 안정성 문제 등으로 새롭게 각광 받고 있는 것이 신재생 에너지이다. 신재생 에너지는 화력이나 원자력 등 기존의 에너지와는 달리 무한정 재생산이 가능하면서도 환경에 영향을 주지 않는 에너지이다[1].

태양광 발전은 태양전지를 핵심소재로 이용하는 발전시스템인데,

태양전지는 반도체의 p-n 접합부나 정류작용이 있는 금속과 반도체의 경계면에 금지 대폭(Band Gap) 보다 큰 에너지를 갖는 태양광이 입사되면, 전자-정공 쌍이 형성되어 기전력이 발생하는 광전기전력(Photo Voltaic Effect)를 이용하여 광에너지를 전기에너지로 변환시키는 반도체 소자이다[2].

컨설팅 전문기업인 Mckinsey & Company 2012년 보고서에 의하면 2011년 전세계 태양광 발전 규모는 65GW를 초과하였으며, 과잉 투자로 인한 주택용 태양광 발전 시스템의 단가가 와트 피크(Watt peak)당 1달러 수준으로 떨어질 것으로 전망되고 있지만 2020년까지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

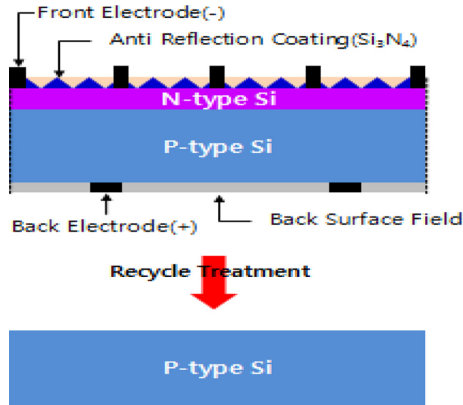


Fig. 1. Waste solar cell recycling concept.

400~600 GW 규모의 태양광발전 설비가 추가적으로 설치될 것으로 전망하였다[3]. 태양광산업이 가지고 있는 잠재적인 가치를 고려하면 경쟁은 더욱더 치열해질 것으로 전망되며, 태양전지 시장의 95% 이상을 차지하고 있는 실리콘계 태양 전지는 폭발적인 생산량 증대로 인하여 태양전지 기관 제조에 필요한 실리콘 소재 확보의 어려움으로 크게 제약 받을 것이다. 이는 태양전지 제조에 필요한 실리콘 소재의 수요가 전자산업용 반도체 웨이퍼에 필요한 물량을 초과하면서 더욱 악화될 것이다. 원료소재의 안정적인 공급을 통해 태양광발전의 응용범위 확대를 도모하기 위해서는 태양전지용 실리콘 소재를 값싸게 공급할 수 있도록 생산기술 및 재활용기술의 급속한 확대가 필요하다. 이의 일환으로서, 15년 이상의 사용으로 발전 수명을 다한 폐태양전지 모듈로부터 분리된 태양전지와 태양전지 생산 공정 중에 발생하는 태양전지 불량품의 리사이클링 기술을 확보하여 폐태양전지의 재자원화에 따른 안정적인 실리콘 소재의 확보는 국가적으로 매우 중요하다고 하겠다.

현재 폐태양전지의 재활용 방법은 유럽 및 일본을 중심으로 시작 단계에 있고[4-6] 국내에서는 재활용 기술이 축적된 유럽으로 수출하거나 선별, 조각내어 장난감 및 소형 충전기용으로 일부 사용되고 있는 실정으로 경제 및 환경 문제를 야기시키고 있다.

Fig. 1에 나타난 것처럼 본 연구에서는 실리콘계 태양전지 생산 공정(Doping & AR Coating)에서 발생하는 폐 태양전지로부터 실리콘웨이퍼를 회수하기 위하여 기존의 불산 베이스 에칭용액 대신 인산용액(H_3PO_4)과 산성불화암모늄(NH_4HF_2)을 사용하여 폐태양전지의 표면층을 구성하는 반사방지막(Si_3N_4)과 N층(Phosphorous)을 제거하였고, 제거된 표면층 및 기타 금속이온의 재흡착을 방지하기 위하여 킬레이트제를 첨가하였다. 그리고 상기 혼합용액($H_3PO_4-NH_4HF_2-$

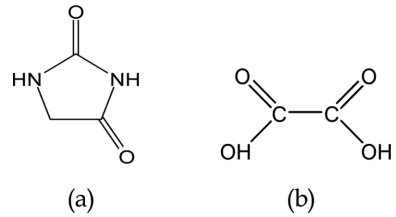


Fig. 2. Structure of (a) Hydantoin and (b) Oxalic acid.

Chelate)을 이용하여 상온(25 °C)에서 폐태양전지의 표면층 제거 최적 조건을 확립하였다.

2. 실험

본 연구에서는 태양전지 제조 공정 중 발생한 불량품(K사, Doping, AR Coating, 두께 180~230 μm)을 사용하였다. 폐태양전지 표면에 묻어 있는 유기물 및 먼지, 오일 성분 등은 표면층 제거속도를 방해하거나 재흡착에 의해 표면을 오염시킬 수 있으므로 표면층 제거 전 알칼리 용액(3%KOH)으로 탈지 후 사용하였다. 표면층을 구성하는 반사방지막 및 N층 제거에는 인산용액(85%, Aldrich Co.)과 산성불화암모늄(98%, Merk Co.)을 각각 사용하였고, 킬레이트제는 Hydantoin (98%, Aldrich Co.), Oxalic acid (99%, Aldrich Co.)를 사용하였다 (Fig. 2). 그리고 모든 실험에 사용한 용매는 초순수를 사용하였다. 표면 제거 온도는 열효율과 경제성을 고려하여 상온(25 °C)으로 동일하게 유지하였다. 인산용액, 산성불화암모늄, 킬레이트제의 농도를 변화시키면서 반사방지막 및 N층 제거속도를 측정하였고, 시간에 따른 표면층 제거율(Etching Rate)을 비교하였다.

실험장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 500 ml PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) Beaker에 guide를 장착하여 사용하였다. Guide 내에 폐태양전지를 장착하고, 혼합용액($H_3PO_4-NH_4HF_2$ -Chelate)을 투입하여 교반하면서 표면층제거를 진행하였다. 표면층 제거 후 초순수를 사용하여 세척하고 건조기(80~100 °C)에서 약 1시간 건조 후, 표면층 제거 전후의 태양전지 두께를 주사전자현미경(SEM, S-2400, HITACHI, Japan)을 사용하여 측정하였으며, 순도(Purity) 분석은 유도결합 플라즈마 분광기(ICP-OES, Optima 5300DV, Perkin Elmer, USA)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산성불화암모늄 농도의 영향

반도체 제조공정 및 초박판 글라스의 제조공정에서 표면 처리 시

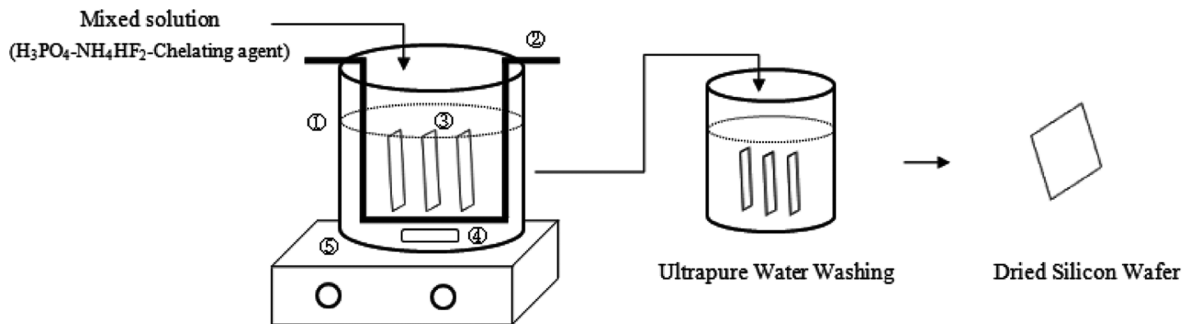


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus. 500 mL PTFE beaker guide waste Solor Cell magnetic bar magnetic stirrer.

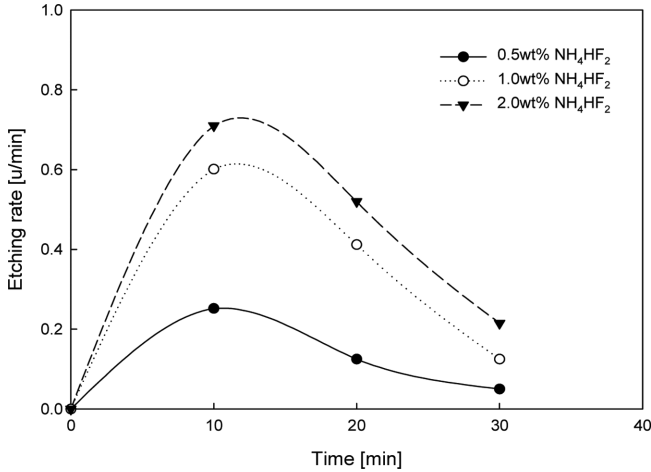
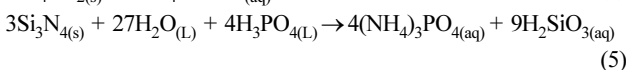
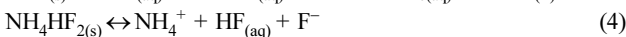
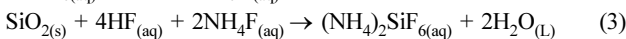
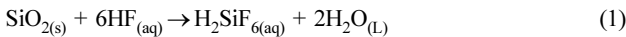


Fig. 4. The etching rate of waste solar cell by mixed solution at [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=0.5, 1.0, 2.0 wt%, T=25 °C.

사용하는 HF용액은 에칭속도가 너무 빨라(>1000Å) 공정제어가 곤란하여 불화암모늄(NH₄F) 또는 산성불화암모늄(NH₄HF₂)으로 희석하여 사용하고 있다[7-10]. 또한 태양전지의 반사방지막층인 질화실리콘(Si₃N₄)은 Si, SiO₂ 막위에서 산화막을 성장시키거나, SiO₂ 막의 에칭을 위한 마스크로 사용하기 때문에 이들 물질이 식각되기 쉬운 HF 용액, BHF(HF+NH₄F) 용액에서는 식각 할 수 없기 때문에 CVD 또는 고온의 인산용액을 사용한다[11]. 인산과 산성불화암모늄에 의한 폐태양전지 표면층 제거 화학반응식은 다음과 같다.



본 연구에서는 에칭용액의 주성분인 HF 용액 대신 10 wt% 인산 용액과 불소계 화합물인 산성불화암모늄(NH₄HF₂)을 완충용액으로 사용하여 농도를 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 변화시켜 폐태양전지 표면층 제거속도를 비교하여 Fig. 4에 나타내었다. 폐태양전지 표면 제거속도(μm/min)는 처리 전 두께에서 인산과 산성불화암모늄에 의해 표면층이 제거된 두께를 측정하여 식 (6)과 같이 폐태양전지의 표면 제거속도를 계산하였다. 처리 전 폐태양전지의 두께는 대략 180~230 μm 정도이다.

$$\text{Etching Rate } (\mu\text{m}/\text{min}) = (\text{Before THK} - \text{After THK})/\text{min} \quad (6)$$

Fig. 4를 보면 산성불화암모늄의 농도가 증가할수록 폐태양전지 표면층 제거속도가 증가하였다. 산성불화암모늄의 농도가 0.5 wt%는 반사방지막 층이 제거되지 않았고, 1.0 wt% 이상에서는 표면층이 모두 제거되었으며, 2.0 wt%에서는 0.71 μm/min으로 표면층 제거속도가 가장 우수하였다. 인산과 산성불화암모늄의 혼합용액에 의한 폐태양전지의 표면층을 제거하는데 필요한 농도는 각각 10 wt%, 2.0 wt% 정도면 충분한 농도였다.

Fig. 5를 보면 산성불화암모늄의 농도에 따라 표면층이 제거되지 않거나 시간에 따라 재흡착하여 표면이 오염되는 것을 볼 수 있다.

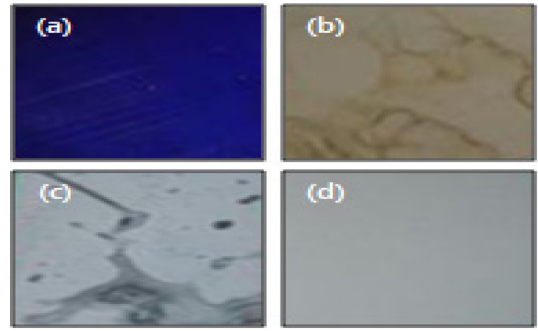


Fig. 5. Images of waste solar cell and silicon wafer. (a) before, (b) not removal, (c) re-adsorption, and (d) recycled silicon wafer.

인산과 산성불화암모늄을 이용한 표면제거는 산성분위기에서 진행되기 때문에 처리시간이 길어질수록 폐태양전지 표면으로부터 리프트-오프(life-off)된 금속이온과 미세입자가 다시 재흡착되어 제거 속도가 감소하였다[12].

3-2. 킬레이트제의 영향

폐태양전지 표면으로부터 리프트-오프된 금속이온 및 미세입자의 재흡착을 방지하기 위하여 킬레이트제를 첨가하여 표면층 제거속도를 비교 하였다. 킬레이트제는 폐태양전지의 표면층으로부터 분리된 반사방지막과 N층을 킬레이트제에 의해 강하게 결합하여 폐태양전지의 표면층으로부터 완전히 제거하게 된다.

본 연구에서 사용된 킬레이트제는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 분자내에 한 개 이상의 환원성 라디칼(-NH)과 카르복실기(-COOH) 및 옥살레이트(C₂O₄²⁻)를 갖는 물질을 사용하였다. Hydatoin은 귀금속 및 금속이온과 강한 결합에 의해 금속-착화합물(Complex)을 형성하는 성질이 있고, 옥살레이트는 실리콘산화물(Silicon Oxide)을 제거에 효과적인 킬레이트제로 보고되어 있다[13-15].

10 wt% 인산용액, 2.0 wt% 산성불화암모늄, 처리온도는 상온으로 고정하고 킬레이트제인 Hydatoin과 Oxalic acid의 농도를 0.5, 1.0, 1.5 wt%로 변화시켜 폐태양전지 표면층제거속도를 비교하여 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6, 7을 보면 Hydatoin, Oxalic acid 모두 유사한 결과를 나타내고 있다. 킬레이트제의 사용량이 증가할수록 표면

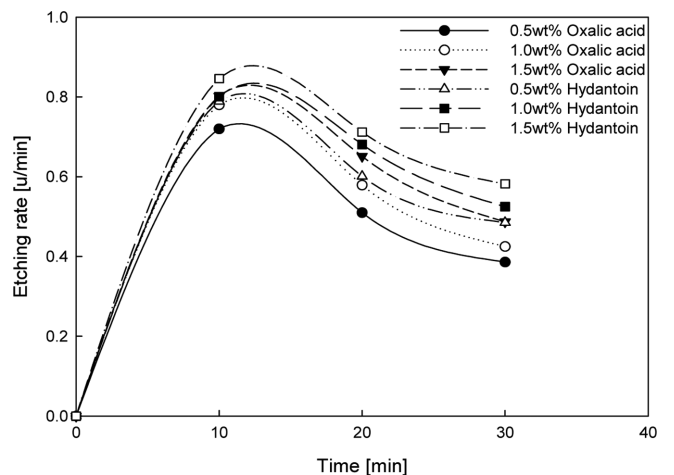


Fig. 6. The etching rate of waste solar cell by various chelate concentration at [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=1.5 wt%, T=25 °C.

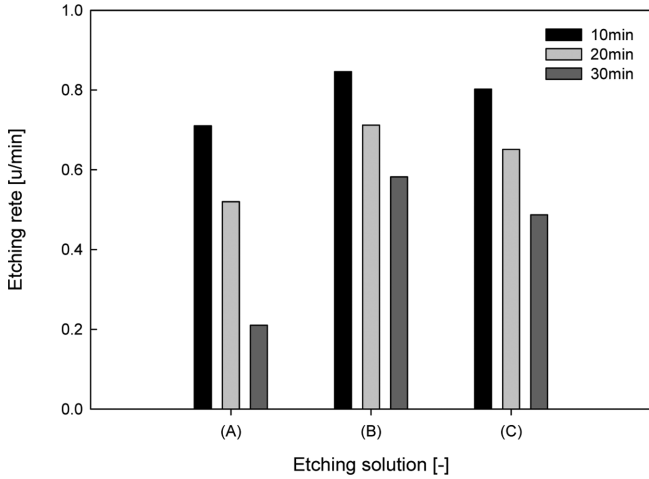


Fig. 7. The etching rate of waste solar cell by various solution at T=25 °C. (A) [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, (B) [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Hydan.]=1.5 wt%, (C) [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Oxalic.]=1.5 wt%

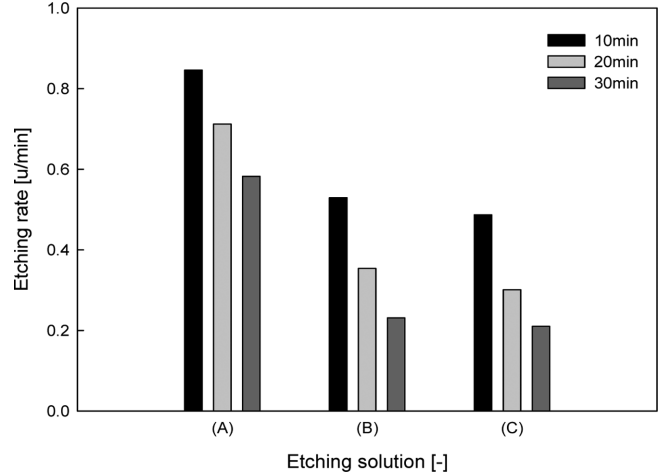


Fig. 9. The etching rate of waste solar cell by various solution at T=25 °C. (A) [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Hydan.]=1.5 wt%, (B) [H₃PO₄]=20 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Hydan.]=1.5 wt%, (C) [H₃PO₄]=30 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Hydan.]=1.5 wt%

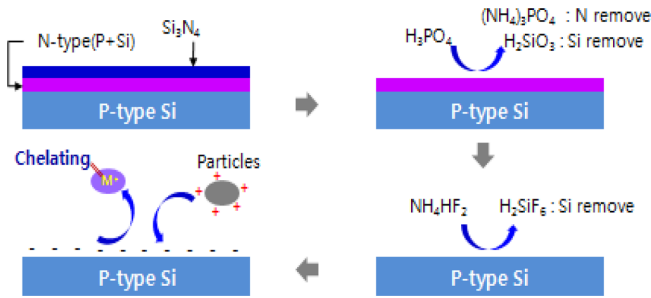


Fig. 8. Anti Reflection Coating, N-layer removal mechanism from waste solar cell.

층 제거속도는 증가하는 경향을 보이며, 처리시간이 길어지면 재흡착에 의해 표면층 제거속도가 다소 감소되었다. 그러나, 킬레이트제를 사용하지 않은 경우와 비교하면 Hydantoin을 첨가 시 30 min 경과하면 0.215 μm/min에서 0.582 μm/min로 증가하였다. 또한, Oxalic acid는 30 min 경과하면 0.215 μm/min에서 0.487 μm/min로 증가하였다. 이와 같은 결과는 폐태양전지로부터 분리된 반사방지막 및 N층이 킬레이트제와 강한 결합에 의해 금속-착화합물을 형성하여 폐태양전지의 표면층으로부터 제거된다는 것을 알 수 있다. 킬레이트제의 성능은 환원성 아민기를 가진 Hydantoin이 옥살레이트이온을 가진 Oxalic acid 보다 조금 우수한 결과를 보였다.

Fig. 8은 혼합용액에 의한 폐태양전지 표면층 제거 메커니즘을 나타낸 것이다. 에칭시간이 길어지면 용액 내 존재하는 금속이온 및 미세입자들 전위가 역전되어 재흡착 하기 때문에 킬레이트제를 사용하여 재흡착을 방지하기 위해 에칭시간은 최대 10 min을 넘지 않아야 한다.

3-3. 인산용액농도의 영향

산성불화암모늄 농도 2.0 wt%, 킬레이트제 농도 1.5 wt%로 고정하고 인산 농도를 10, 20, 30 wt%로 변화시켜 폐태양전지 표면층 제거속도를 비교하였다. Fig. 8, 9에 의하면 인산농도가 증가할수록 금속이온 및 미세입자의 재흡착량이 증가하여 표면제거속도가 현저하게 줄어드는 것을 알 수 있다. 또한, 표면 오염도 증가하였다(Fig. 5

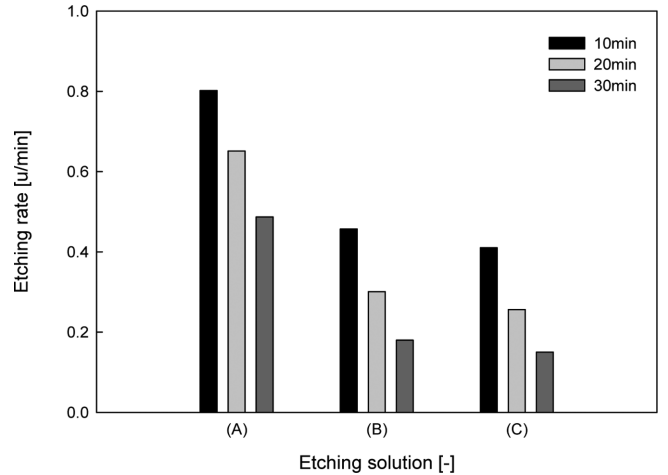


Fig. 10. Etching rate of waste solar cell by various solution at 25 °C. (A) [H₃PO₄]=10 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Oxalic.]=1.5 wt%, (B) [H₃PO₄]=20 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Oxalic.]=1.5 wt%, (C) [H₃PO₄]=30 wt%, [NH₄HF₂]=2.0 wt%, [Oxalic.]=1.5 wt%

c). 이러한 결과는 산성용액 영역에서 미세입자 및 금속이온 전위의 변화에 기인하는 것으로 판단되며, 킬레이트제에 의한 제거 효과는 나타나지 않았다. 인산-산성불화암모늄-킬레이트 혼합용액에 의한 폐태양전지의 표면층 제거 시 재흡착 방지를 위한 인산의 농도는 10%로 충분하였다.

3-4. 실리콘 웨이퍼 순도분석

Fig. 10에 회수한 실리콘 웨이퍼의 순도를 측정 결과를 나타내었다. 산성불화암모늄 농도 0.5 wt%은 반사방지막 및 N층이 제거되지 않아(Fig. 5b) 순도가 98.3%로 낮았으며, 2.0 wt% 산성불화암모늄은 99.9% 이었다. 혼합용액의 조성을 10 wt% 인산, 2.0 wt% 산성불화암모늄, 1.5 wt% 킬레이트 조절한 경우는 10 min 처리시 99.999%, 20 min 99.99%, 30 min 99.9%로 처리시간이 증가할수록 순도는 감소하는 경향을 보였다. 또한, 인산용액의 농도를 20%로 증가 시 98%, 30% 증가 시 97.5%로 나타났다. 이러한 결과는 재흡착에 의

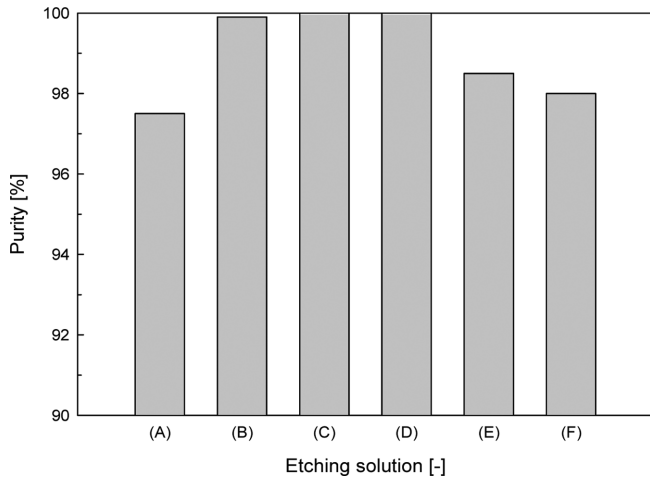


Fig. 11. The purity of silicon wafer by various solution at $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 30 min. (A) $[\text{H}_3\text{PO}_4]=10\text{ wt}\%$, $[\text{NH}_4\text{HF}_2]=0.5\text{ wt}\%$, (B) $[\text{H}_3\text{PO}_4]=10\text{ wt}\%$, $[\text{NH}_4\text{HF}_2]=2.0\text{ wt}\%$, (C) $[\text{H}_3\text{PO}_4]=10\text{ wt}\%$, $[\text{NH}_4\text{HF}_2]=2.0\text{ wt}\%$, $[\text{Hydan.}]=1.5\text{ wt}\%$, (D) $[\text{H}_3\text{PO}_4]=10\text{ wt}\%$, $[\text{NH}_4\text{HF}_2]=2.0\text{ wt}\%$, $[\text{Oxalic.}]=1.5\text{ wt}\%$, (E) $[\text{H}_3\text{PO}_4]=20\text{ wt}\%$, $[\text{NH}_4\text{HF}_2]=2.0\text{ wt}\%$, $[\text{Hydan.}]=1.5\text{ wt}\%$, (F) $[\text{H}_3\text{PO}_4]=30\text{ wt}\%$, $[\text{NH}_4\text{HF}_2]=2.0\text{ wt}\%$, $[\text{Hydan.}]=1.5\text{ wt}\%$

한 표면오염으로 추정된다(Fig. 5c).

혼합용액의 조성과 처리시간을 조절하여 순도 99.999% 실리콘 웨이퍼를 회수할 수 있었다.

4. 결 론

인산용액과 산성불화암모늄, 킬레이트제 혼합용액을 사용하여 상온에서 폐태양전지 표면층제거속도를 연구한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 에칭용액으로 인산용액과 산성불화암모늄을 사용하면 산성불화암모늄 농도가 0.5 wt%에서는 표면층이 제거되지 않았으며, 1.0 wt% 이상에서 표면층이 제거되기 시작하였고 2.0 wt%에서 표면제거속도가 가장 우수하였다.

(2) 에칭시간이 증가할수록 재흡착에 의한 표면제거속도는 감소하였으나, 킬레이트제를 첨가하면 표면제거속도 감소율은 줄어들었다.

(3) 에칭용액의 조성이 10 wt% 인산용액, 2.0 wt% 산성불화암모늄, 1.5 wt% 킬레이트제일 때 표면제거 효율이 가장 우수하였으며, 킬레이트제는 Oxalic acid 보다 Hydantoin이 우수하였다. 이때, 회수된 실리콘 웨이퍼의 순도는 99.999% 이었다.

(4) 인산용액의 농도가 증가하면 재흡착량이 증가하여 표면제거속도가 감소하였으며, 표면 오염도 증가하였다. 또한, 회수된 실리콘 웨이퍼의 순도는 98~98.5% 이었다.

References

- Oleg Chevaleevski and Lioudmila Larina, "New Trends in Solar Photovoltaics: from Physics to Chemistry," *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(4), 403-407(2001).
- Song, K. I., "The Present and Future of PV Industry in the RPS," *J. of Korean Soc. of Mech. Eng.*, **52**(3), 40-46(2012).
- Krister, A., Stefan, H., Dickon, P., "Solar power: Darkest Before Dawn," *Mckinsey report*, 3-15(2012).
- Anja, M., Karsten, W., Erik, A., "Life Cycle Analysis of A Solar Module Recycling Process," *MRS Fall Meeting.*, **895**, 3211-3213 (2005).
- Alsema, E. A. and Wild-Scholten, M. J., "The Real Environmental Impacts of Crystalline Silicon PV Modules : An Analysis Based on up-to-date Manufacturers Data," *Presented at the 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference.*, 6-10(2005).
- Sharp company, "Developing Super Green Technoligise," *Sharp Envir. Report.*, 41-42(2004).
- Kim, H. T., Kang, D. G. and Kim, J. B., "Glass Thinning by Fluoride Based Compounds Solution with Low Hydrofluoric acid Concentration," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(5), 557-560(2009).
- Kang, D. G., Kim, J. B. and Kim, H. T., "Manufacturing of Ultra Thin Glass and Its Application to Flexible Display Substrate," *Appl. Chem.*, **14**(2), 25-28(2010).
- "Etching of Silicon Nitride", US0006066267A(2000).
- "Composition for Wet Etching of Silicon Dioxide," US20120070998A1(2012).
- Gelder, W. V. and Hauser, V. E., "The Etching of Silicon Nitride in Phosphoric Acid with Silicon Dioxide as a Mask," *J. Electrochem. Soc.*, **114**(8), 869(1967).
- Lee, G. H. and Bae, S. I., "Particle Removal on Silicon Wafer Surface by Ozone-HF-NH₄OH Squence," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(2), 203-207(2007).
- "Selective Silicon Oxide Etchant Formulation Including Fluoride Salt Chelating Agent and Glycol Solvent," US2020043644A1(2002).
- "Hydantoin-based gold complex," EP1321468B1(2005).
- Ambroladze, L. N., Turkadze, T. D. and Moseshvili, I. Z., "Cobalt (2) complexes with Hydantoin," *Russian J. of Inorg. Chem.*, **53**(5), 714-717(2008).