



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0078232  
(43) 공개일자 2011년07월07일

(51) Int. Cl.

C01B 33/037 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0134984

(22) 출원일자 2009년12월30일

심사청구일자 2009년12월30일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 가전리 307 한국기술  
교육대학교 내

(72) 발명자

김기영

충청남도 천안시 서북구 불당동 780 호반리젠시빌  
스위트 110-1302

조주영

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전리 한국기술  
교육대학교 소울관 나 502

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김인한, 김희곤, 박용순

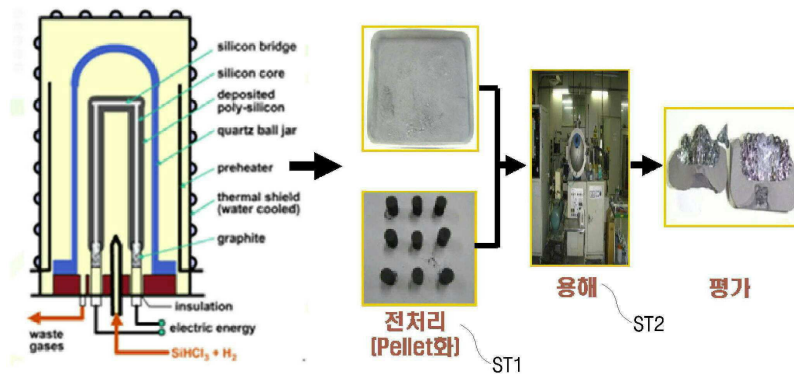
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법을 제공하기 위한 것으로, 실리콘 파우더에 대해 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리하는 전처리 단계와; 상기 전처리 단계에서 펠렛화된 실리콘 파우더를 용해시켜 잉고트화한 태양전지용 실리콘 소재를 제조하는 용해 단계를 포함하여 구성함으로써, 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리를 실행하고 펠렛을 용해함으로써, 지멘스법과 같은 SEG-Si 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더를 펠렛화 하여 용융하여 매크로적인 결함과 순도 저하를 최소화한 잉고트를 제조하여 SOG-Si 급으로서의 재활용이 가능하게 되는 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**강복현**

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전리 68-3 신한  
아파트 103-206

**권기환**

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전리 68-3 신한  
아파트 103-206

**임옥현**

서울특별시 관악구 미성동 597-62

**이민재**

전라북도 군산시 미룡동 846-12

**장성열**

대구광역시 북구 복현1동 597-25

**허윤아**

충청북도 청원군 부용면 부강리 467-1

**오주연**

전라북도 군산시 소룡동 명성타운 나동 607호

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

실리콘 파우더에 대해 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리하는 전처리 단계와;

상기 전처리 단계에서 펠렛화된 실리콘 파우더를 용해시켜 잉고트화한 태양전지용 실리콘 소재를 제조하는 용해 단계;

를 포함하여 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조 방법.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 전처리 단계는,

가성형 수행시 일정시간 동안 분말상태의 실리콘을 건조시키고, 유압프레스를 이용하여 가압시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법.

### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 유압프레스는,

3~10g에 의해 가압시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법.

### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 전처리 단계는,

CIP 수행시 고무튜브, 진공팩 또는 라텍스 중 하나 이상을 사용하여 CIP 몰드를 수행하는 것을 특징으로 하는 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법.

### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 전처리 단계는,

CIP 수행시 가성형된 실리콘을 라텍스에 장입하여 진공펌프로 공기를 뽑은 후 낚시줄을 이용하여 밀봉시키는 것을 특징으로 하는 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법.

### 청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 하나의 항에 있어서,

상기 용해 단계는,

전자빔 용해, 플라즈마 아크 용해, 고주파 유도 용해, 진공 유도 용해 또는 전기 저항 용해 중에서 하나 이상의 용해를 사용하는 것을 특징으로 하는 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술분야

[0001] 본 발명은 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법에 관한 것으로, 특히 가성형 프레스를 수행하고 CIP(cold isostatic pressing, 냉간 등압 성형법) 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛(Pellet)화하여 전처리를 실행하고 펠렛을 용해함으로써, 지멘스(Siemens)법과 같은 SEG-Si(선택적 에피택셜 실리콘) 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더(Si powder)를 펠렛(Pellet)화 하여 용융하여 매크로적인 결함과 순도 저하를 최소화한 잉고트(ingot)를 제조하여 SOG-Si(솔라그레이드 실리콘) 급으로서의 재활용이 가능하도록 하기에 적당하도록 한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002] 일반적으로 차세대 에너지의 종류에는 태양광 에너지, 태양열 에너지, 풍력 에너지, 바이오 에너지, 폐기물 에너지, 지열 에너지, 소수력 에너지, 해양 에너지 등이 있다. 여기서 전 세계적으로도 태양광 발전시설의 설치는 계속적으로 증가하고 있다.

[0003] 또한 그린산업의 대두로 인하여 차세대 에너지산업이 급부상하고 있는데, 특히 태양전지의 급부상으로 다결정 실리콘(Poly Si)의 가격이 폭등하였다. 최근에도 금융 악화로 인하여 실리콘(Si)의 가격이 급락 후 반등 추세로 돌아섰다.

[0004] 또한 MG-Si(Metal Grade Silicon), 메탈 실리콘의 가격 상승과 Poly Si의 가격 하락으로 인하여 산업적으로 혼란에 빠져있다. 제조원가를 살펴보면, 선두업체는 30~40\$/kg, 후발업체는 70\$/kg이고, 판매가는 80\$/kg에 형성되어 있다.(2009년 10월 경)

[0005] 이러한 상황 때문에 리사이클링 등을 통하여 SOG-Si의 원가를 절감할 수 있는 방안이 절실하게 요구되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하고자하는 과제

[0006] 이에 본 발명은 상기와 같은 종래의 제반 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로, 본 발명의 목적은 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리를 실행하고 펠렛을 용해함으로써, 지멘스법과 같은 SEG-Si 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더를 펠렛화 하여 용융하여 매크로적인 결함과 순도 저하를 최소화한 잉고트를 제조하여 SOG-Si 급으로서의 재활용이 가능한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법을 제공하는데 있다.

#### 과제 해결수단

[0007] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법을 보인 개념도이다.

[0008] 이에 도시된 바와 같이, 실리콘 파우더에 대해 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리하는 전처리 단계(ST1)와; 상기 전처리 단계에서 펠렛화된 실리콘 파우더를 용해시켜 잉고트화한 태양전지용 실리콘 소재를 제조하는 용해 단계(ST2);를 포함하여 수행하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 전처리 단계는, 가성형 수행시 일정시간(Ex, 최소 48시간 이상) 동안 분말상태의 실리콘을 건조시키고, 유압프레스를 이용하여 가압시키는 것을 특징으로 한다.

- [0010] 상기 유압프레스는, 3~10g(Ex, 최적으로는 5g임)에 의해 가압시키는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 상기 전처리 단계는, CIP 수행시 고무튜브, 진공팩 또는 라텍스 중 하나 이상을 사용하여 CIP 몰드를 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 전처리 단계는, CIP 수행시 가성형된 실리콘을 라텍스에 장입하여 진공펌프로 공기를 뽑은 후 낚시줄을 이용하여 밀봉시키는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 용해 단계는, 전자빔 용해, 플라즈마 아크 용해, 고주파 유도 용해, 진공 유도 용해 또는 전기 저항 용해 중에서 하나 이상의 용해를 사용하는 것을 특징으로 한다.

**효 과**

- [0014] 본 발명에 의한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법은 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리를 실행하고 펠렛을 용해함으로써, 지멘스법과 같은 SEG-Si 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더를 펠렛화 하여 용융하여 매크로적인 결함과 순도 저하를 최소화한 잉고트를 제조하여 SOG-Si 급으로서의 재활용이 가능하도록 할 수 있는 효과가 있게 된다.
- [0015] 그리고 본 발명은 5N 정도의 Si 파우더를 용해정련을 통하여 재활용할 시 Pellet화 시킨 후 용해한 것이 파우더 직접 용해와 비교하여 훨씬 뛰어난 성능을 보인다.
- [0016] 또한 본 발명은 CIP 처리시 mold 재질에 따른 차이 즉, Pellet 제조 시 mold로 고무튜브로 바로 CIP 등방압축을 하는 것이 아닌 유압프레스를 통한 가성형 후 mold로 라텍스를 사용하여 CIP등방 압축을 하였을 때 수분에 의한 오염을 최소화하며, 정형화 된 Pellet을 얻을 수 있다.
- [0017] 더불어 본 발명은 전처리 단계에서 제조한 펠렛을 용해하여 5N 이상 순도의 실리콘을 얻을 수 있는 효과가 있다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

- [0018] 이와 같이 구성된 본 발명에 의한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부한 도면에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어 들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으며, 이에 따라 각 용어의 의미는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 해석되어야 할 것이다.
- [0019] 먼저 본 발명은 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리를 실행하고 펠렛을 용해함으로써, 지멘스법과 같은 SEG-Si 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더를 펠렛화 하여 용융하여 매크로적인 결함과 순도 저하를 최소화한 잉고트를 제조하여 SOG-Si 급으로서의 재활용이 가능하고자 한 것이다.
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법을 보인 개념도이다.
- [0021] 먼저 전처리 단계(ST1)에서는 실리콘 파우더에 대해 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리한다. 이때 전처리 단계는 가성형 수행시 일정시간(Ex, 최소 48시간 이상) 동안 분말 상태의 실리콘을 건조시키고, 유압프레스를 이용하여 가압시킨다. 또한 유압프레스는 3~10g(Ex, 최적으로는 5g 임)에 의해 가압시킨다. 또한 CIP 수행시 고무튜브, 진공팩 또는 라텍스 중 하나 이상을 사용하여 CIP 몰드를 수행한다. 또한 CIP 수행시 가성형된 실리콘을 라텍스에 장입하여 진공펌프로 공기를 뽑은 후 낚시줄을 이용하여 밀봉시킨다.
- [0022] 한편 용해 단계(ST2)에서는 전처리 단계에서 펠렛화된 실리콘 파우더를 용해시켜 잉고트화한 태양전지용 실리콘 소재를 제조한다. 이러한 용해 단계는 전자빔 용해 또는 플라즈마 아크 용해 또는 유도 용해 중에서 하나 이상을 사용한다.

- [0023] 이를 통해 지멘스(Siemens)법과 같은 SEG-Si(선택적 에피택셜 실리콘) 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더(Si powder)를 펠렛(Pellet)화 하여 용융하여 매크로적인 결합과 순도 저하를 최소화한 잉고트(ingot)을 제조하여 SOG-Si(솔라그레이트 실리콘) 급으로서의 재활용이 가능하게 된다.
- [0024] 일반적으로 SEG-Si(순도 11N이상)를 제조하는 공정 중 순도에 따라 여러 종류의 파우더가 파생된다. 이러한 파우더는 현재 재활용이 거의 되고 있지 않은 추세이다.
- [0025] 이러한 파우더를 실제로 보관 후 측정해보면 보관, 운반단계에서 오염이 될 가능성이 많기 때문에, 순도가 5N-6N 정도이다. 지금 실리콘은 극심한 가격경쟁단계인데, 물론 전자빔용해 등 고급 용해방법이 좋으나, 가격대비 정련효과가 높지 않고, 이러한 실리콘의 재생에 유도용해를 한 예는 거의 없다. 그 이유는 파우더의 산화, 용해 후의 순도문제 때문이다.
- [0026] 이와 같은 파우더를 순도 저하를 최소화 하여 용해정련을 통해 잉고트(Ingot)화 한다면, 5~6N 정도의 순도를 필요로 하는 SOG-Si 급으로는 충분히 사용할 수 있는 가능성이 충분하며, 이것은 공업적으로 매우 큰 의미를 갖는다.
- [0027] 실리콘(Si)의 경우 산화가 매우 잘되며, 파우더(Powder)의 경우 표면적이 매우 크기 때문에 산화 및 오염이 되는 속도가 훨씬 빠르다. 산화 Si의 경우 태양전지의 원료로 사용하게 되면 저항 및 순도에 크게 악영향을 미치므로, 태양전지의 원료로 사용이 불가하게 된다. 또한 펠렛(Pellet)의 제조시 파우더(Powder)에 비하여 체적비가 향상되므로 용해시 생산적인 효율이 증가하게 된다.
- [0028] 그러므로 본 발명에서와 같이 Si powder를 Pellet화 시켜 산화 및 불순물에 의한 오염을 최소화 하며, 체적비를 증가시키는 것이 매우 중요하다.
- [0029] 따라서 본 발명에서는 Si 파우더를 효율적으로 Pellet화 하여 용해, 분석하는 일련의 공정을 제안한 것이다.
- [0030] 이를 전처리 단계와 용해 단계로 구분하여 좀더 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0031] 1. 전처리 단계
- [0032] 우선 용해를 하기 전, 용해원료로 파우더를 사용하기는 다음과 같은 세 가지 문제로 매우 불리하다.
- [0033] 첫째, 파우더의 경우 표면적이 매우 넓어 산화 및 오염이 되기 쉽다.
- [0034] 도 13에서는 엘림감도표를 보였는데, 도 13에서와 같이 상대적으로 실리콘의 경우 산화가 매우 잘 되는 것을 확인할 수 있다. Si 파우더의 경우 표면적이 매우 넓으므로, 표면에서 산화가 훨씬 더 빨리 일어나게 된다. 그러므로 Powder를 Pellet화 하여 산화 및 불순물로 인한 오염을 줄여야 한다.
- [0035] 둘째, 파우더의 경우보다 Pellet의 경우 밀도가 훨씬 크다.
- [0036] 실험 결과 원 실리콘의 밀도는  $2.329\text{g/cm}^3$ 에서 파우더의 밀도는 이것의 47%정도가 나왔고, 펠렛의 경우 63% 정도로 매우 증가한 것을 확인 해 볼 수 있었다. 이것은 부피에서부터 차이가 매우 많이 나게 되어, 운송이나 도가니 안에 장입하여 용융시킬 때 Pellet이 훨씬 유리함을 의미한다.
- [0037] 셋째, Pellet의 경우 압축강도와 낙하강도가 필수적이다.
- [0038] Pellet화 시킬 시 형태가 쉽게 파괴 될 수 있으며, 만일 도가니의 초기 장입이나 추가 장입시, Pellet의 압축강도와 낙하강도가 부족하여 파괴되게 되면 미분의 파우더가 진공 펌프 내로 유입되게 되어 진공상태의 공정을 진행 할 수 없게 되므로, 적절한 압축강도와 낙하강도가 필수적이다.
- [0039] 본 발명에서 Pellet화를 시킨 조건은 다음의 표 1과 같다.

**표 1**

[0040]	실험 변수	가성형	분말상태	건조(최소 48h 이상)	
			가압방법	유압프레스 / 망치 / 손	
			유지시간(분)	0 / 2 / 5 / 10	
			CIP	몰드종류	고무튜브 / 진공팩 / 라텍스
				압력( $\text{kg/cm}^2$ )	260/390/520/780/1040/1560/2080
				유지시간(분)	0 / 2 / 5 / 10 / 20

- [0041] 그리고 전처리는 다음과 같은 순서로 진행하였다.
- [0042] 1) 파우더 전처리 (120℃ 48시간 건조)
- [0043] 2) 5g 가압 (유압프레스)
- [0044] 3) 라텍스에 장입하여 진공펌프로 공기를 뽑은 후 낫시줄을 이용하여 밀봉
- [0045] 4) CIP를 통한 등방압축
- [0046] 5) 특성평가
- [0047] 최적 조건은 표 1에서, 가성형에서 분말상태는 건조(최소 48시간 이상), 가압방법은 유압프레스, 유지시간은 2분, CIP에서 몰드종류는 라텍스, 압력(kg/cm<sup>2</sup>)은 2080, 유지시간은 2분이다.
- [0048] 이러한 본 발명에 대해 한국생산기술연구원에서는 본 발명과 비슷한 실험을 한 결과가 있다.
- [0049] [Fabrication of SoG Poly-Si powder compacts by CIP method, earth 2009, 2009, 3p] (이하, '논문'이라 약칭함)
- [0050] 이러한 종래 기술을 요약하면, 원재료를 실란가스 증착공정 중 발생하는 실리콘 분말을 사용하였으며, 전처리로 100℃에서 24시간 건조 => 실리콘 고무몰드에 10g을 넣어 CIP(1000~2000kgf/cm<sup>2</sup> 0~2분) => Pellet 특성 평가 => EMC를 이용하여 용융 후 특성평가의 내용이다.
- [0051] 논문의 실험과 본 발명에 의한 실험을 비교하면, 다음의 표 2와 같다. 중요 비교 특성은 별표(\*)로 표시한다.

**표 2**

[0052]

	논문	본 발명
Si Powder	실란가스 증착공정 중 발생하는 파우더	논문과 동일(순도: 5~6N)
Powder 양	10g	5g
전처리	100℃ 24h	120℃ 48h
<b>가압방법(*)</b>	<b>없음</b>	<b>유압프레스</b>
<b>CIP mold(*)</b>	<b>고무튜브</b>	<b>라텍스튜브</b>
CIP 압력	1000~2000kgf/cm <sup>2</sup>	260~2080kgf/cm <sup>2</sup>
CIP 유지시간	0~2분	0~20분
밀도	63%	63%
압축강도	1.7MPa	1.1MPa
낙하시험	파괴되지 않음	파괴되지 않음
<b>순도(*)</b>	<b>측정기록 없음</b>	<b>순도 저하 없음</b>
<b>비교(*)</b>	<b>1) CIP 이후 수분에 의한 오염, 2) CIP 이후 형상이 파괴</b>	<b>수분에 의한 오염 및 형상 파괴 없이 Pellet 제조 가능</b>

- [0053] 본 발명과 논문의 결과를 비교하여 볼 때, 밀도는 거의 비슷하며, 압축강도는 논문상 실험이 1.7MPa 정도이고 본 발명의 실험은 약 1.1MPa 정도가 나왔다. 본 발명에 대한 실험을 할 때 논문상에서 실험한 것과 동일한 시험을 하였는데, 논문상에서의 실험을 재현하는 과정에서 CIP 공정 중 물이 많이 들어가는 것을 확인 할 수 있었으며, 이것은 순도에 악영향을 미칠 것이라 판단된다. 또한 CIP 이전 전처리(가성형) 단계가 논문상의 공정에는 없으므로, 논문에서 제시한 기술에 따라 고무튜브에 넣고 CIP만 돌림에 있어서 균일한 크기, 모양의 Pellet을 얻는 것은 CIP 등방압력에 의한 파괴로 인하여 불가능 하다는 것을 알 수 있다.
- [0054] 그러나 본 발명에 의해 실험할 경우 Press 과정의 추가로 가성형 그대로의 형태를 가진 Pellet을 얻을 수 있었으며, CIP 공정을 한 이후 수분이 전혀 들어가지 않는 것을 확인 해 볼 수 있었다.
- [0055] 또한 논문의 실험에서는 Pellet 성형 후의 순도는 측정하지 않았는데, 본 발명의 실험결과를 순도측정해 본 결과, 5N에서 5N으로 거의 순도가 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0056] 이러한 면으로 미루어 볼 때 한국생산기술연구원의 논문상의 실험보다 본 발명에 의한 실험이 불순물 및 순도와

관련하여 훨씬 더 기술상으로 이점이 있다는 것을 확인할 수 있었다.

- [0057] 2. 용해 단계
- [0058] 본 발명에서는 전자빔 용해, 플라즈마 아크 용해, 고주파 유도 용해, 진공 유도 용해, 전기 저항 용해 등을 이용하여 용해 단계를 실시한다. 여기서 전자빔 용해, 플라즈마 아크 용해, 유도 용해 등의 용해 기술 중에서 하기에 언급되지 않은 내용은 당업자에게 공지된 기술을 이용한다.
- [0059] 실리콘 용해에서 일반 유도로 사용에 대한 예는 많지 않은데, 이는 바로 용해 후의 순도 문제 때문이다.
- [0060] 솔라셀용 실리콘 잉고트의 제조방법은 여러 가지가 있으나, 다결정실리콘은 일방향 응고로에서 만들 수 있다. 이 때 장입재로는 5N-6N 정도의 실리콘이 사용되고 있고, 이를 일방향 응고 시켜서 불순물을 제거하고, 목표하는 순도를 얻는다.
- [0061] 본 발명에서는 일방향 응고에 들어가는 실리콘 장입재를 제조함에 있어서 실리콘 파우더를 재활용하여 만든다.
- [0062] 따라서 본 발명에서와 같이 5N 이상의 실리콘을 용해하여 얻을 수 있다면, 이를 일방향 응고용 또는 전자빔 용해용 또는 쇼크랄스키법 용해의 장입재로 사용할 수 있다. 즉, 솔라셀용 실리콘을 직접 얻는 것이 아니고, 실리콘 파우더를 활용하여 최종 단계의 용해원료로 사용할 수 있는 청키(chunky) 실리콘을 얻는 것이다.
- [0063] 이러한 본 발명의 내용을 세 가지로 요약하면 다음과 같다.
- [0064] 첫째, 5N 정도의 Si 파우더를 용해정련을 통하여 재활용할 시 Pellet화 시킨 후 용해한 것이 파우더 직접 용해와 비교하여 훨씬 뛰어난 성능을 보인다.
- [0065] 둘째, CIP 처리시 mold 재질에 따른 차이 즉, Pellet 제조 시 mold로 고무튜브로 바로 CIP 등방압축을 하는 것이 아닌 유압프레스를 통한 가성형 후 mold로 라텍스를 사용하여 CIP등방 압축을 하였을 때 수분에 의한 오염을 최소화하며, 정형화 된 Pellet을 얻을 수 있다.
- [0066] 셋째, 상기의 방법으로 제조한 펠렛을 용해하여 5N 이상 순도의 실리콘을 얻을 수 있다.
- [0067] 도 2는 도 1의 전처리 단계의 예를 보인 개념도이다.
- [0068] 그래서 본 발명에서 펠렛을 형성하는 이유는 밀도 향상(비용면에서 유리), 취급 용이, 산화 및 불순물 오염 방지를 위해서이다. 용해 원료로 사용하기 위해서는 펠렛화가 필요하다.
- [0069] 또한 순도 유지는 필수적인데, 점결제를 사용하지 않는다.
- [0070] 도 3은 도 1의 전처리 단계에서 사용하는 실리콘 분말 특성을 보인 그래프이다.
- [0071] 그래서 본 발명에서 사용하는 실리콘은 순도는 5N~6N이고, 직경 약 10마이크로미터이며, 밀도는 2.329g/cm<sup>3</sup>[분말상태 밀도비 : 47%]이다.
- [0072] 도 4는 도 1의 전처리 단계의 실험변수를 보인 개념도이다.
- [0073] 이때 가성형은 유압프레스 또는 망치 또는 손을 사용할 수 있다.
- [0074] 도 5는 도 4의 실험변수에서 가압방법에 따른 장점과 단점을 보인 개념도이다.
- [0075] 여기서 특히 유압프레스의 경우 압력 조절이 가능한 장점이 있다.
- [0076] 도 6은 도 1의 전처리 단계의 실험변수를 보인 개념도이다.
- [0077] 그래서 CIP 수행시 고무튜브, 진공팩 또는 라텍스를 사용할 수 있다.
- [0078] 도 7은 도 6의 실험변수에서 몰드종류에 따른 장점과 단점을 보인 개념도이다.
- [0079] 특히 라텍스의 경우 시편에 압력전달하는 것이 가장 우수하고, 건조상태를 유지할 수 있다.
- [0080] 도 8은 도 1의 전처리 단계에서 가성형과 CIP에 따른 파괴여부를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0081] 그래서 가성형만 수행했을 경우에는 파괴되는데, CIP를 수행하게 되면 파괴되지 않음을 알 수 있다.
- [0082] 도 9는 도 1의 전처리 단계에서 가압압력에 비례하여 압축강도와 밀도가 증가하는 것을 보인 그래프이다.
- [0083] 도 10은 도 1의 전처리 단계에서 CIP의 유지시간에 따라 밀도 변화가 없음을 보인 그래프이다.

- [0084] 도 11은 도 1의 전처리 단계에서 파우더 상태에서부터 CIP를 마친 후 공정까지의 순도차이는 거의 없음을 보인다. 또한 공정 중 오염도는 매우 적은 상태이다.
- [0085] 도 12는 도 1의 전처리 단계에서 실험변수에 대한 설명을 위한 도면이다. 그래서 쉽게 파괴되지 않으며, 밀도 [%] 60 이상을 가진 무점결계 실리콘 분말 성형체를 순도의 변화 없이 제작할 수 있게 된다.
- [0086] 도 13은 도 1의 용해 단계의 예를 보인 개념도이다. 그래서 도 13의 엘림감도표를 보면, 실리콘의 용점은 1414도씨이고, 실리콘의 특성은 산화가 되기 쉬우며, SiO<sub>2</sub>의 용점은 1723도씨임을 알 수 있다.
- [0087] 도 14는 도 1의 용해 단계에서 용해방법의 종류를 보인 개념도이다. 용해방법에는 전기저항로, 고주파유도로, 아크용해로, 전자빔용해로, 진공유도용해로 등이 있다.
- [0088] 도 15는 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 1의 예를 보인 개념도이다.
- [0089] 그래서 용융까지 시간이 매우 빠르고, 전체적으로 잘 멜팅(melting)된 것을 확인할 수 있다.
- [0090] 도 16은 도 15의 펠렛 실험 1에서 파우더의 순도가 용융 후 순도로 어떻게 변경되었는지를 설명하는 도면이다.
- [0091] 그래서 파우더의 순도가 용융 후에서 1~2 order 정도 떨어져, 거의 떨어지지 않음을 확인할 수 있다.
- [0092] 도 17은 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 2의 예를 보인 개념도이고, 도 18은 도 17의 펠렛 실험 2의 결과를 보인 도면이다.
- [0093] 그래서 아래 부분의 용융된 실리콘 층과 위 부분의 소결된 실리콘 층으로 분리되어 산화는 많이 이루어지지 않음을 알 수 있다.
- [0094] 도 19는 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 3의 예를 보인 개념도이고, 도 20은 도 19의 펠렛 실험 3의 결과를 보인 도면이다.
- [0095] 그래서 전체적으로 용융이 잘 된 것을 확인할 수 있었으며, 기공은 거의 발견되지 않았다.
- [0096] 도 21은 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 4의 예를 보인 개념도이다.
- [0097] 그래서 파우더의 순도는 1 order 정도 떨어져, 거의 떨어지지 않음을 확인할 수 있다.
- [0098] 이처럼 본 발명은 가성형 프레스를 수행하고 CIP 몰드를 수행하여 실리콘 파우더를 펠렛화하여 전처리를 실행하고 펠렛을 용해함으로써, 지멘스법과 같은 SEG-Si 제조 공정 중 파생되는 실리콘 파우더를 펠렛화 하여 용융하여 매크로적인 결합과 순도 저하를 최소화한 잉고트를 제조하여 SOG-Si 급으로서의 재활용이 가능하게 되는 것이다.
- [0099] 이상에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것은 아니고, 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형 실시될 수 있다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술적 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

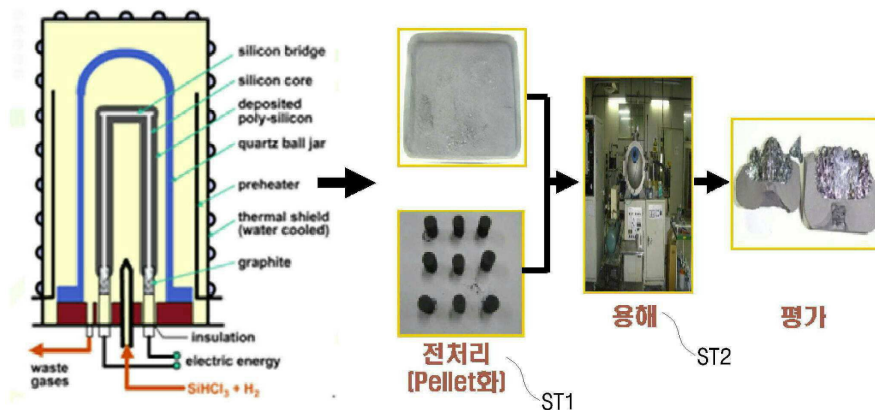
**도면의 간단한 설명**

- [0100] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 실리콘 파우더의 리사이클링을 통한 태양전지용 실리콘 소재의 제조방법을 보인 개념도이다.
- [0101] 도 2는 도 1의 전처리 단계의 예를 보인 개념도이다.
- [0102] 도 3은 도 1의 전처리 단계에서 사용하는 실리콘 분말 특성을 보인 그래프이다.
- [0103] 도 4는 도 1의 전처리 단계의 실험변수를 보인 개념도이다.
- [0104] 도 5는 도 4의 실험변수에서 가압방법에 따른 장점과 단점을 보인 개념도이다.
- [0105] 도 6은 도 1의 전처리 단계의 실험변수를 보인 개념도이다.
- [0106] 도 7은 도 6의 실험변수에서 몰드종류에 따른 장점과 단점을 보인 개념도이다.

- [0107] 도 8은 도 1의 전처리 단계에서 가성형과 CIP에 따른 파괴여부를 설명하기 위한 개념도이다.
- [0108] 도 9는 도 1의 전처리 단계에서 가압압력에 비례하여 압축강도와 밀도가 증가하는 것을 보인 그래프이다.
- [0109] 도 10은 도 1의 전처리 단계에서 CIP의 유지시간에 따라 밀도 변화가 없음을 보인 그래프이다.
- [0110] 도 11은 도 1의 전처리 단계에서 파우더 상태에서부터 CIP를 마친 후 공정까지의 순도차이는 거의 없음을 보인 도면이다.
- [0111] 도 12는 도 1의 전처리 단계에서 실험변수에 대한 설명을 위한 도면이다.
- [0112] 도 13은 도 1의 용해 단계의 예를 보인 개념도이다.
- [0113] 도 14는 도 1의 용해 단계에서 용해방법의 종류를 보인 개념도이다.
- [0114] 도 15는 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 1의 예를 보인 개념도이다.
- [0115] 도 16은 도 15의 펠렛 실험 1에서 파우더의 순도가 용융 후 순도로 어떻게 변경되었는지를 설명하는 도면이다.
- [0116] 도 17은 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 2의 예를 보인 개념도이다.
- [0117] 도 18은 도 17의 펠렛 실험 2의 결과를 보인 도면이다.
- [0118] 도 19는 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 3의 예를 보인 개념도이다.
- [0119] 도 20은 도 19의 펠렛 실험 3의 결과를 보인 도면이다.
- [0120] 도 21은 도 1의 용해 단계에서 펠렛 실험 4의 예를 보인 개념도이다.

**도면**

**도면1**



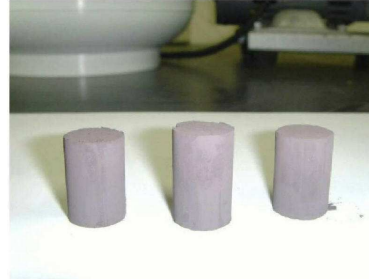
도면2

## < 전처리 >

### Pellet 형성 이유

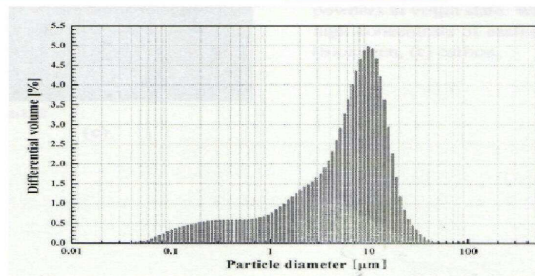
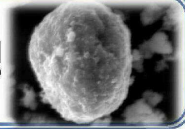
1. 밀도향상(Cost면 유리)
2. 취급이 용이
3. 산화 및 불순물 오염 방지  
→ 용해 원료 사용 위해서는 Pellet화 필요

\*순도 유지 필수  
→ 점결제를 사용하지 않음



도면3

### 사용 Si 분말특성






<입도분석결과>

- 순도 : 5N~6N -직경 : 약 10 $\mu$ m
- 밀도 : 2.329g/cm<sup>3</sup>(분말상태 밀도비 : 47%)

도면4

실 험 변 수	가 성 형	분말상태	건조 ( 최소 48h 이상)
		가압방법	유압프레스 / 망치 / 손
		유지시간 (분)	0 / 2 / 5 / 10
	C I P	몰드종류	고무튜브 / 진공팩 / 라텍스
		압력 (kg/cm <sup>2</sup> )	260 / 390 / 520 / 780 / 1040 / 1560 / 2080
		유지시간 (분)	0 / 2 / 5 / 10 / 20

도면5

가압방법	장점	단점	
손	·작업이 간단	·약한 압축강도 ·Single action	
망치	·작업이 간단 ·수작업에 비해 높은 압축강도	·힘 균일 전파 실패 ·Single action	
유압 프레스	·압력 조절 가능	·강한 압축 시 시편 파괴 ·압력 조절 어려움	

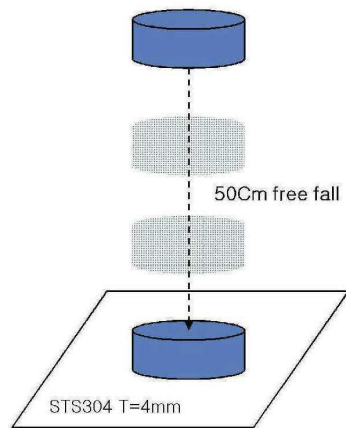
도면6

실 험 변 수	가 성 형	분말상태	건조 ( 최소 48h 이상)
		가압방법	유압프레스 / 망치 / 손
		유지시간 (분)	0 / 2 / 5 / 10
	C I P	몰드종류	고무튜브 / 진공팩 / 라텍스
		압력 (kg/cm <sup>2</sup> )	260 / 390 / 520 / 780 / 1040 / 1560 / 2080
		유지시간 (분)	0 / 2 / 5 / 10 / 20

도면7

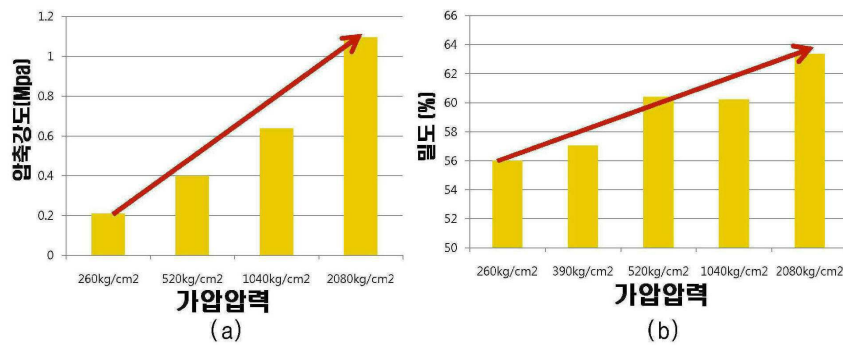
몰드종류	장점	단점	비고	
고무튜브	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Double action 가능</li> <li>•투입되는 시편의 형태 변형 가능 (powder/pellet)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•CIP효과 저하</li> <li>•수분 유입</li> </ul>	수분유입과 형상 변형으로 인한 실험 불가	
진공팩	<ul style="list-style-type: none"> <li>•자유로운 형태</li> <li>•생산속도 향상</li> <li>•간단한 작업</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•수분 유입</li> </ul>	수분유입과 형상 변형으로 인한 실험 불가	
라텍스	<ul style="list-style-type: none"> <li>•시편에 압력전달 가장 우수</li> <li>•건조상태유지</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•생산성 저조</li> </ul>	수분유입이 되지 않고 형상유지도 되나 개당 제작시간이 가장 오래 걸림	

도면8



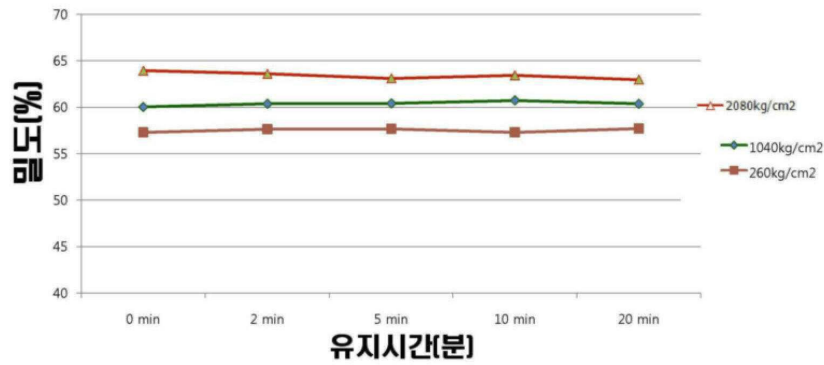
가성형		파괴
CIP	260 kg/cm <sup>2</sup>	파괴되지 않음
	520 kg/cm <sup>2</sup>	파괴되지 않음
	1040 kg/cm <sup>2</sup>	파괴되지 않음
	2080 kg/cm <sup>2</sup>	파괴되지 않음

도면9



**결과**  
가압압력에 비례하여 압축강도와 밀도증가

도면10



결과

CIP의 유지시간에 따른 밀도(%) 변화 없음

도면11

	powder	powder	powder
Li	0	0	0
Be	<0.000	<0.000	<0.000
B	<0.000	<0.000	<0.000
Nb	0	0	0
Mg	61	35	63
Al	250	231	213
C	<0.000	<0.000	<0.000
Ca	224	143	150
Ti	267	41	53
V	<0.000	0	0
Cr	16	30	55
Mn	6	0	0
Fe	292	1124	815
Co	0	0	0
Ni	<0.000	<0.000	<0.000
Cu	8	16	12
Zn	11	2	10
Ge	0	0	0
Se	0	0	0
Br	0	0	0
Sr	<0.000	<0.000	1
Su	<0.000	<0.000	<0.000
Rb	0	0	0
Zr	0	0	0
Nb	1	1	1
Mo	0	0	0
Ru	<0.000	<0.000	0
Rh	<0.000	<0.000	<0.000
Pd	<0.000	<0.000	<0.000
Ag	<0.000	<0.000	<0.000
Cd	<0.000	<0.000	<0.000
Sn	11	10	11
Sb	1	0	0
Te	<0.000	<0.000	<0.000
Ci	<0.000	<0.000	<0.000
Ba	34	2	1
Hf	<0.000	<0.000	<0.000
Ta	<0.000	<0.000	<0.000
W	<0.000	<0.000	1
Re	<0.000	<0.000	<0.000
Au	<0.000	<0.000	<0.000
Pt	<0.000	<0.000	<0.000
U	0	0	0
순도	99.99988	99.99983	99.99968

	분말	가성형	CIP시편
순도	99.99988	99.99983	99.99968

결과

× Powder 상태에서부터 CIP를 마친 후 공정까지의 순도차이는 거의 없음  
 → 공정 중 오염도는 매우 적음

도면12

실 험 변 수	가 성 형	분말상태	건조 ( 최소 48h 이상 )
		가압방법	유압프레스 / 망치 / 손
		유지시간 (분)	0 / 5 / 10
C I P	C	몰드종류	고무튜브 / 진공팩 / 리택스
		압력 (kg/cm <sup>2</sup> )	260 / 390 / 520 / 780 / 1040 / 1560 / 2080
		유지시간 (분)	0 / 2 / 5 / 10 / 20

**쉽게 파괴되지 않으며 밀도(%) 60이상을 가진 무점결제 실리콘 분말 성형체를 순도의 변화 없이 제작**

도면13

### < 용해 & 평가 >

-Si 용점: 1414° C  
 -산화기 되기 쉽다.  
 -SiO<sub>2</sub> 용점: 1723° C

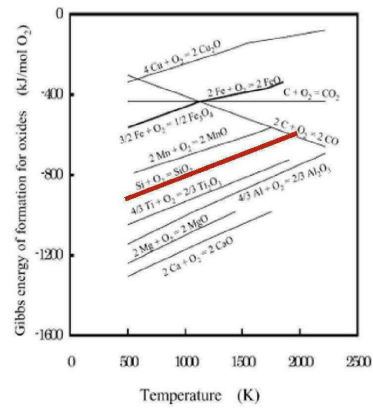
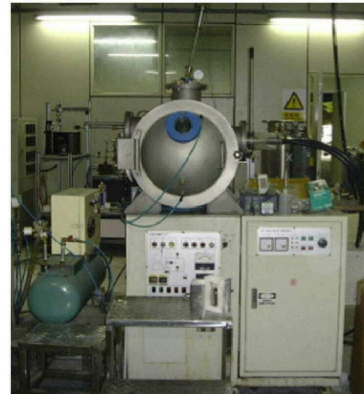


Fig. 1. The Gibbs energy change of oxide formation with temperature (Ellingham's diagram).

도면14

**용해방법**

- 전기저항로
- **고주파유도로**
- 아크용해로
- 전자빔용해로



진공 유도 용해로

도면15

**Pellet 실험 1**

- 장비: 진공유도 용해로
- 분위기: 진공( $5.0 \times 10^{-2}$  torr)
- SI 형태: CIP pellet 60g
- 실험 전압 & 시간

전압 kW

Time(min)

melt

Off



-용융까지 시간 매우 빠름  
 -전체적으로 잘 melting됨을 확인  
 할 수 있었음

→차후 SI양을 늘려서 실험하기로 계획

도면16

	1	2		1	2
Li	1	3	0a	0	0.0
B	34	2288	0a	0	34
Nb	291	56	0r	10000	29
Mg	228	192	0b	0	1
Al	7897	8607	0b	201	5
K	95	15	0g	7917	101
Ca	1808	06459	0a	75	0
Ti	1129	7303	0a	45	57
V	8	15	0d	4	1
Cr	2300	267	1c	2	0
Mn	300	130	0a	139	70
Fe	4183	12303	0r	189	0
Co	80	22	1a	1	1
Ni	10500	409	0r	529	0.000
Cu	9894	10830	1a	8	0
Zn	325	12	0b	91	13
				72021.00794	115933.114
				0.007202109	0.011593311
순도				99.9927978	99.98840969

Powder 순도  
99.9998



용융 후 순도

1	2
99.9927978	99.98840969

➔ 1~2 order정도 떨어짐 확인

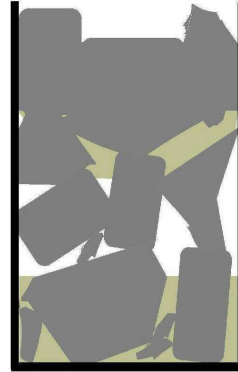
도면17

**Pellet 실험 2**

- 장비: 진공유도용해로
- 분위기: 진공( $5.0 \times 10^{-2}$  torr)
- Si 형태: CIP pellet 150g
- 실험 전압 & 시간



도면18



-아래 용융된 Si층과 위에 소결된 Si층으로 분리  
 (산화는 많이 이루어지지 않음)  
 -처음엔 pellet의 양이 많아 잘 녹지 않았다고 판단  
 -pellet형상이 불규칙한 것이 주 원인

도면19

**Pellet 실험 3**

-분위기: 진공( $1.0 \times 10^{-1}$  torr)

-Si 형태: CIP pellet 140g 잘게 부수어 실험

-실험 전압 & 시간

전압 kW

Time(min)

Off



도면20



- 전체적으로 용융이 잘 된 것을 확인 할 수 있었으며, 기공은 별로 보이지 않았음.
  - 도가니에 금이 가 있는 것을 확인.
  - 용해된 Si워층에 산화층이 약간 생성된 것을 확인
- Si의 양을 조절할 필요 있음

도면21

**Pellet 실험 4**

- 장비: 진공유도용해로
- 분위기: 진공  $10^{-2}$ torr
- Si 형태: CIP Pellet 60g



- 전체적으로 기공이 거의 없음 확인
- 전체적으로 용융이 잘 이루어짐



➔ 1 order정도 떨어짐 확인