

Preparation of High Purity Si Powder by SHS

Chang Yun Shin, Hyun Hong Min, Ki Seok Yun, and Chang Whan Won[†]

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received November 13, 2006; Accepted January 8, 2007)

자전 연소 합성법에 의한 고순도 실리콘 분말제조

신창윤 · 민현홍 · 윤기석 · 원창환[†]

충남대학교 급속응고신소재연구소
(2006년 11월 13일 접수; 2007년 1월 8일 승인)

ABSTRACT

High purity Si powder was prepared in the system of SiO₂-Mg combustion reaction. Various conditions of combustion reaction and leaching were investigated. As the particle size of Mg decreased and the compaction pressure increased the quantity of the unreacted powder was decreased. In the acid leaching of MgO, increasing particle size, reaction temperature, rotating speed and reaction time made leaching effect low. Final Si powder produced by combustion and leaching reaction, has a high purity of 99.9% with irregular shape.

Key words : Combustion, Leaching, Silicon, SiO₂, SHS

1. 서 론

본 논문에서 제조하고자 하는 실리콘 분말은 사용범위가 상당히 넓고 다양하다. 특히 실리콘 분말이 알루미늄에 첨가되면 알루미늄의 유동성을 증가시켜 주조성을 좋게 하므로 주조용으로 사용되는 4XXX계열의 알루미늄 합금제조에 필수불가결한 재료이며, 제철소의 환원제로도 크게 사용하고 있다. 또한 이러한 기초재료 외에 용접봉 및 VTR head drum 등 각종 기기부품의 제조에도 실리콘은 다량 사용되고 있다. 근래에 들어 반도체재료로 그 사용이 급증하고 있으며 특히 전자기기의 소형화가 요구됨에 따라서 고순도 실리콘기판위에 집적회로를 만들어야 하므로 보다 큰 지름의 실리콘 단결정이 요구되어 진다. 따라서 고순도 단결정 실리콘재료를 만들기 위해서는 그 원료로서 고순도의 실리콘분말이 만들어져야만 한다.¹⁻³⁾ 이때 고순도 실리콘을 제조하는 방법으로는 주로 사염화 실리콘의 수소환원법이나 3염화실란의 수소환원법을 이용하여 단결정용 실리콘분말을 만들게 되나 이때 염소 가스의 발생으로 심각한 공해문제를 야기시키므로 주로 후진국에서 생산하게 된다.

현재 우리나라는 주요 반도체 생산국이지만 그 원료는 대부분 수입에 의존하고 있으며 이에 대한 연구도 부족한 실정이다. 따라서 국내 기간산업의 활성화 및 첨단화

를 위해서 실리콘의 자체개발은 시급한 과제라 아니 할 수 없다. 이와 같은 즈음에 공해문제를 줄일 수 있는 자전 연소 고온 반응법(SHS)은 공정이 단순하기 때문에 경제적이며, 반응이 고온에서 진행되고 급냉되기 때문에 자기 정제효과가 있어 금속분말 및 세라믹을 제련하는데 큰 효과가 기대 되는 공정이다.^{4,7)} 따라서 이 SHS법을 이용하여 실리콘을 제조 할 경우 그 순도가 약 99.9% 이상으로서 위에서 언급한 주조용 알루미늄의 합금화 원소로 사용이 가능하며, 그리고 몇 차례의 정련 단계를 거친다면 현재 반도체 재료의 원료로써 사용이 되고 있는 고순도(순도 99.99999% 이상) 실리콘의 제조가 가능하다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 자전연소반응기의 개략도와 사용된 원료 분말의 특성을 Fig. 1과 Table 1에 각각 나타내었다. 원료분말들을 소정의 몰비로 칭량한 다음 polyethylene bottle에 알루미늄나 볼을 함께 장입한 후 불실에서 350 rpm의 속도로 약 2시간 동안 건식 혼합하였다.

연소반응기의 재료는 SUS316강을 사용하였고, 반응기 내부는 진공 및 불활성 분위기 등을 조절할 수 있도록 제작되었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 진공펌프와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. Fig. 2에 본 실험의 공정도를 나타내었다. 시편을 점화시키기 위하여 Ni-Cr 필라멘트를 내부에 설치하였다. 또한 반응기내에 C-type(W-5%Re vs W-26%Re) 열

[†]Corresponding author : Chang Whan Won
E-mail : cwwon@cnu.ac.kr
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

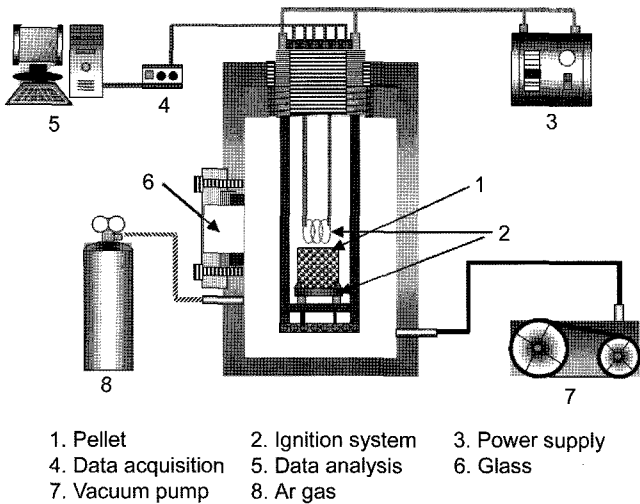


Fig. 1. Schematic diagram of SHS reactor.

Table 1. The Properties of Raw Materials Used in This Study

Materials	Particle size (mesh)	Purity (%)	Manufacturer
SiO ₂	<325	99.16	Samchun Chemical (Daejeon, Korea)
Mg	20~325	99.8	Daejung Chemical (Siheung, Korea)
Ar gas		99.999	Chung-ang Gas (Daejeon, Korea)

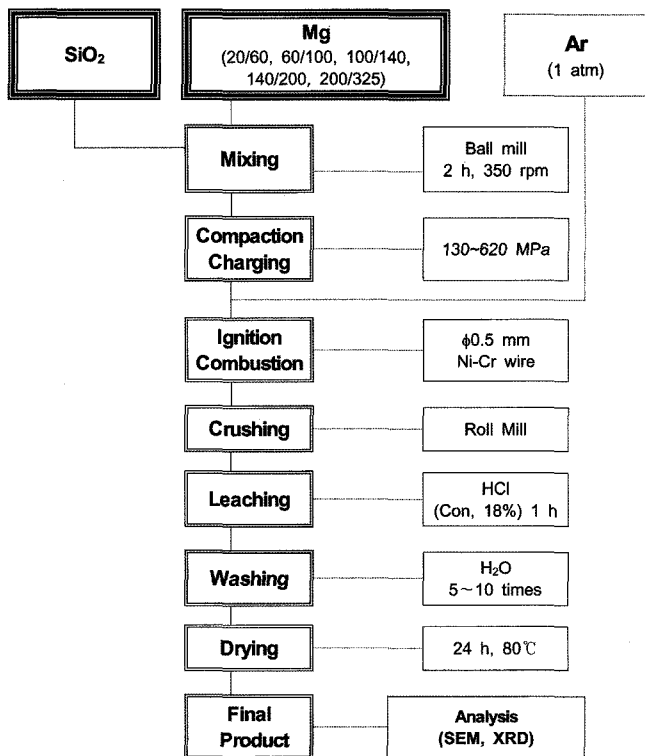


Fig. 2. Flow chart of experimental procedure.

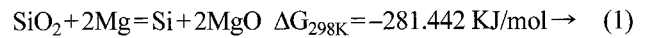
전대를 설치하여 DASTC data logger를 통해 연소온도 및 냉각온도변화를 10 Hz의 표본추출비율로 측정할 수 있도록 하였다. 혼합된 분말은 상온균일압축기(CIP, cold isostatic pressing)를 이용하여 지름 30 mm, 높이 50-60 mm의 원기둥형 펠렛으로 제조하였고, 성형 압력의 변화에 대한 고찰하기 위해 성형압력을 130~620 MPa로 변화시켜 예비 성형체를 만들었다. 이 예비성형체를 자전연소 고온반응기내에 장착하여 내부를 진공상태로 유지한 다음, 아르곤 가스를 주입하여 압력을 1 atm으로 한 후 Ni-Cr 필라멘트 (직경 1 mm, 220 V, 60 A)로 점화시켰다.

반응 후 생성물은 -100 mesh로 분쇄하여 MgO의 제거를 위해 HCl(con., 18%) 용액으로 1시간 동안 교반 침출하여 고액 분리하고 5~10회 수세한 후 건조하였다. 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하였고, 최종생성물의 성분분석은 ICP로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성물에 미치는 Mg 첨가량의 영향

본 실험에서 고순도 규소분말을 제조할 때의 반응식은 다음과 같다.



위의 반응식 즉 화학양론비에 대한 표준자유에너지 값은 음의 값을 가지므로 안정한 반응이 진행되고, Mg은 산화시 다량의 열을 발생하므로 금속산화물을 환원시킬 때 환원제로 사용되는 것으로 알려져 있다.

상기 식에 의해 계산된 이론적인 단일반응온도는 2200 K의 높은 발열반응을 나타내기 때문에 반응이 안정하게 진행 될 것으로 생각된다. Fig. 3은 본 연구의 기본 반응계

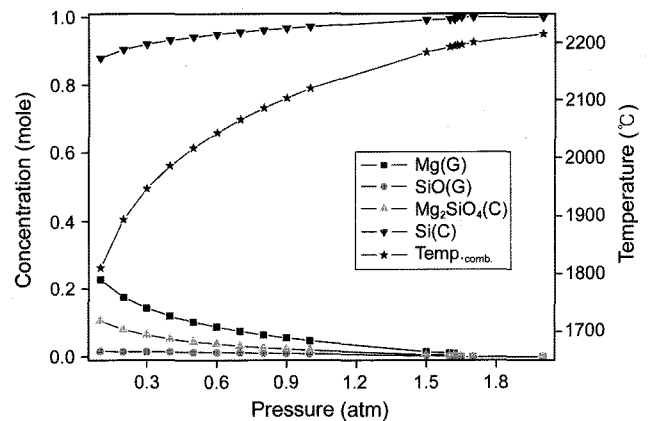


Fig. 3. Concentrations of reaction species with various initial pressure of inert gas in the reactor calculated by 'THERMO' program.

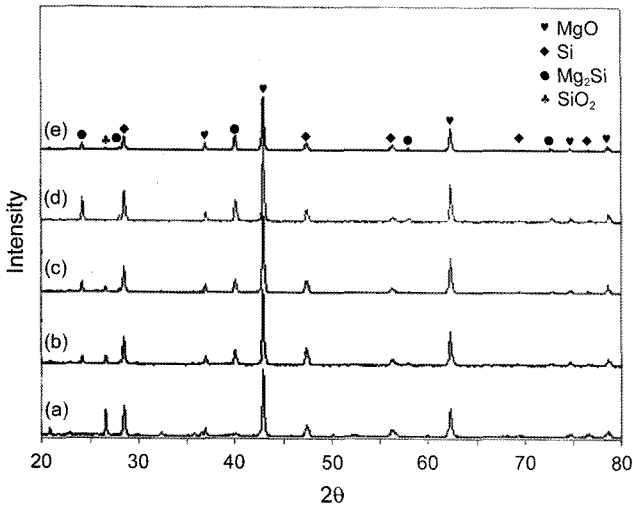


Fig. 4. X-ray patterns of reaction products varying with Mg molar ratio before leaching (Mg particle size 20/60 mesh, compaction pressure 130 MPa); (a) 2.0 mol, (b) 2.2 mol, (c) 2.4 mol, (d) 2.6 mol, and (e) 2.7 mol.

인 상기반응에 대하여 초기 압력의 변화에 따른 평형 반응 생성물, 연소온도, 생성물의 내부 압력 등을 자전연소 합성법의 열역학적 계산 프로그램인 ‘THERMO’를 이용하여 계산한 결과이다. 이 그림에 의하면 반응기내 불활성 가스압력이 증가함에 따라 연소온도와 실리콘 농도는 증가하여 가스압력이 2기압일 때 최고값에 달하고 있으며, 미반응물인 Mg, SiO, Mg₂SiO₄는 점차 감소하여 그 농도가 거의 Zero에 가까워짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응식 1에 의하여 Mg 입자크기를 20/60 mesh를 사용하고, 성형압력을 130 MPa로 고정하고, Mg 몰비를 변화시켰을 때 생성된 반응물의 침출전 X-ray 회절선의 결과를 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있듯이 Mg 몰비가 증가할수록 미반응된 SiO₂상의 peak가 점차 감소되었고, Mg₂Si상이 증가됨을 관찰할 수 있었으며, 2.6몰에서 미반응된 SiO₂상의 peak가 관찰되지 않음을 알 수 있었다. 이는 Mg 몰비가 증가함에 따라 Mg이 SiO₂의 O₂와 반응하여 MgO를 생성하고, 그 반응열에 의해 남아있는 Si와 Mg의 반응으로 Mg₂Si가 생성되었다고 추측된다. 이것은 Mg의 몰비가 증가할수록 반응 자체가 더욱 폭발적으로 일어나므로 Mg의 기화가 촉진되고, 성형체의 부피가 팽창하여 Mg과 SiO₂의 접촉 상태가 불량하게 되어 반응이 완전히 이루어지지 않고 미반응된 SiO₂상이 존재하였다고 사료된다. 각각 몰비에 따른 반응 후 생성물의 형상을 보면 화학양론적비(Mg 2.0 mol)에서는 부피가 예비 성형체와 비슷한 크기의 팽창을 보였지만, 화학론적양론비보다 많은 과잉의 Mg 첨가에서는 예비성형체 보다 20~25%의 부피팽창을 보였다.

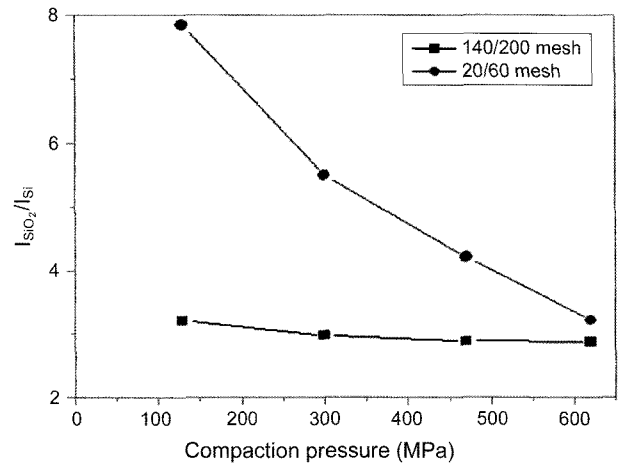


Fig. 5. Effects of the compaction pressure and Mg particle size on the relative intensity (Mg particle size 20/60 mesh, 140/200 mesh, Mg molar ratio 2.0 mol).

3.2. 생성물에 미치는 Mg 입자 크기의 영향

Fig. 5는 Si과 SiO₂의 XRD 상대강도에 미치는 Mg 입자크기에 따른 성형압력의 영향을 나타낸 것이다. 본 연구에 사용한 Mg 입자크기 20/60 mesh와 140/200 mesh를 사용하여 상대강도에 미치는 성형압력의 영향을 살펴보았다. 일반적으로 성형압력을 증가시키면, 예비 성형체의 밀도가 증가함에 따라 치밀해지므로 접촉면적이 증가되고, 따라서 완전한 반응이 일어난다고 사료된다. 따라서 본 연구에서는 20/60 mesh를 사용했을 경우에는 620 MPa에서 상대강도가 적어지는 최적의 성형압력 조건을 구하였지만, 140/200 mesh를 사용했을 경우에는 성형압력을 증가시켜도 거의 변함없는 일정한 결과를 얻었다. Mg 입자가 클 경우에는 높은 성형압력을 주면 단위면적당 기공의 감소를 유발시키기 때문에 접촉면적을 증가시키지만, 입자가 미세할 경우에는 낮은 성형압력에도 치밀화가 이루어져 성형압력을 주었을 경우 별 영향을 얻지 못한 것으로 사료된다.

Fig. 6은 입자크기에 따른 생성물의 X-ray 회절선을 나타낸 것으로 입자크기가 클수록 미반응된 SiO₂상 피크가 증가됨을 관찰할 수 있었다. 이는 분말의 입도가 커질수록 반응물간의 접촉 면적이 감소하므로 반응물질들 간에 완전한 환원반응이 일어나지 않아서 미반응된 SiO₂가 남아 있다고 사료된다.

3.3. 생성물에 미치는 산침출반응의 영향

자전연소 고온반응기에서 반응 후 생성된 부산물인 MgO 등을 제거하기 위하여 산침출을 행하였다.

Fig. 7은 침출온도와 입자 크기에 따라 최종산물인 Si의 회수율에 미치는 산침출의 영향을 나타낸 그림이다. 이때 침출온도의 영향을 알아보기 위해 염산의 농도(con., 18%),

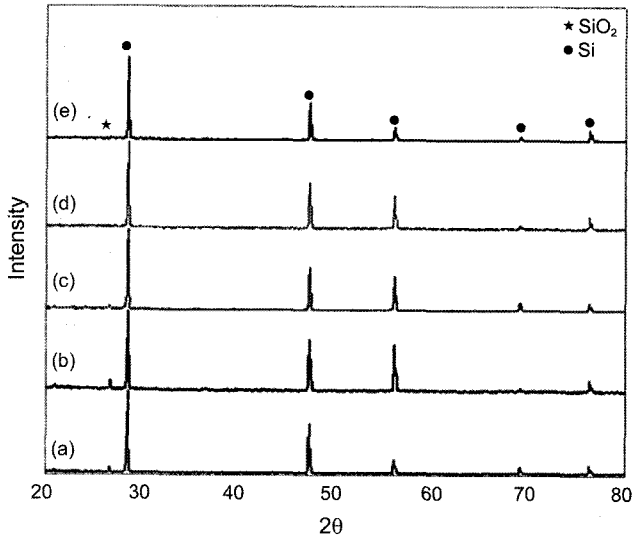


Fig. 6. X-ray diffraction of the product varying with Mg particle size after leaching (Mg molar ratio 2.0 mol, compaction pressure 130 MPa); (a) 20/60 mesh, (b) 60/100 mesh, (c) 100/140 mesh, (d) 140/200 mesh, and (e) 200/325 mesh.

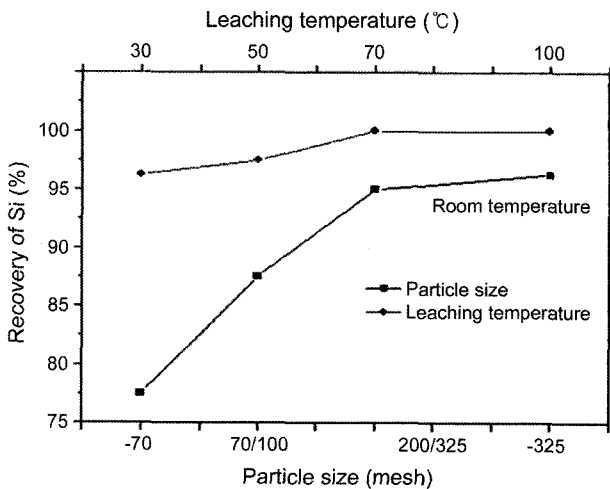


Fig. 7. Effects of the leaching temperature and Mg particle size on the recovery of the final product (Stirring speed 480 rpm, HCl conc. 18%, time 3 h, pulp density 3.2%).

시료 20 g, 교반속도 480 rpm, 침출시간 3시간으로 고정하고 침출 전 연소반응물의 입자크기에 따라 실험을 행하였으며, 이 결과에 의하면 침출온도가 증가함에 따라 Si의 회수율은 증가하다가 70°C에서 약 100%를 보이므로 산침출이 거의 완료됨을 알 수 있고, 또한 Mg 입자크기의 영향을 알아보기 위해 상온에서 위와 동일한 조건으로 실험을 행하였을 때 역시 Mg 크기가 증가함에 따라 Si의 회수율은 급격히 증가하다가 200/325 mesh에서 94%로 최고치를 이루며 그 이상에서는 거의 일정하였다.

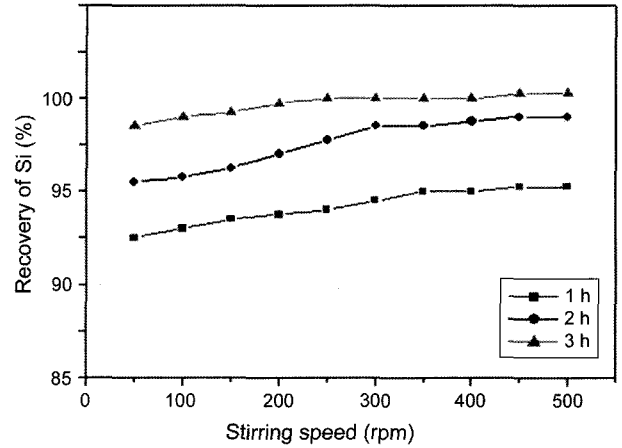


Fig. 8. Effects of the stirring speed and leaching time on the recovery of the final product (Particle size -325 mesh, temperature 70°C, HCl conc. 18%).

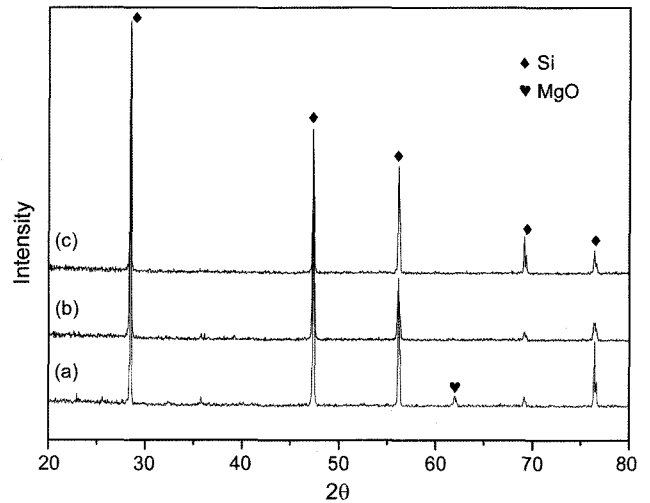


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the product varying with pulp density (Stirring speed 480 rpm, leaching time 3 h, temperature 70°C); (a) 3.8%, (b) 3.2%, and (c) 2.8%.

Fig. 8은 위의 결과에 의한 최적조건으로부터 교반속도와 침출시간의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 교반속도 및 침출시간이 증가할수록 Si의 회수율은 증가함을 알 수 있고, 적어도 3시간 이상 침출시간을 유지함으로 교반속도 200 rpm에서 거의 100%의 침출율을 얻을 수 있다. Fig. 9는 지금까지 얻은 최적 침출조건에서 침출효과에 미치는 고-액의 용액농도영향을 나타낸 X-ray이다. 실험결과 최적의 용액농도는 3.2% 이하인 것으로 확인되었다. 즉 상대적으로 시료의 무게에 대한 침출액의 부피가 많을수록 용액상태에서 입자유동이 원활하여 용질과 용매간의 접촉이 많아져 침출이 완전하게 진행되었다고 생각된다.

Fig. 10은 자전연소 고온반응에 의해 얻어진 생성물의

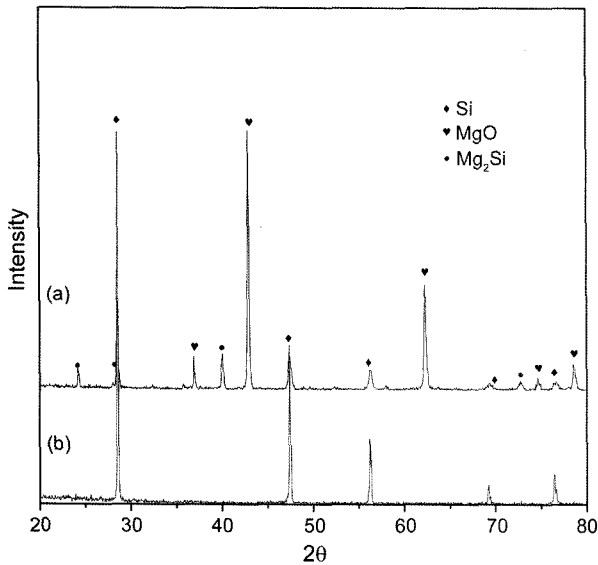


Fig. 10. X-ray patterns of the product before and after leaching (Stirring speed 480 rpm, particle size -325 mesh, temperature 70°C, time 3 h, HCl conc. 18%, pulp density 3.2%); (a) before leaching and (b) after leaching.

침출 전과 후를 비교한 것이다. 침출시험은 침출온도 70°C, 침출시간 3시간, 교반속도 480 rpm, 입자크기 325 mesh, 용액농도 3.2%의 최적 조건에서 행하였다. 또한 반응용기에 존재하는 용존산소를 제거하기 위해서 고순도 질소가스를 주입하면서 침출을 행하였다. 침출을 행한 후 증류수로 수회 수세하였으며, 약 100°C 이상의 건조기에서 충분히 건조하였다. 이 그림에 의하면 침출 후 MgO 등 불순물이 완전히 제거됨을 알 수 있었고, 이때 최종 생성물의 불순물 함량을 ICP 분석한 결과 99.9% 이상의 Si 순도를 나타내었다. 또한 상기 최적조건으로 얻어진 최종 생성물의 SEM 사진을 Fig. 11에 나타내었으며, 사진에서와 같이 약 2~3 μm의 해면상구조의 구형분말을 얻었다.

4. 결 론

자전연소 고온반응법을 이용하여 SiO₂/Mg계에서 Mg 몰비, Mg 입자크기, 연소온도, 성형압력, 침출 등의 실험을 행한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자전연소 고온반응에서 Mg 입자크기가 작을수록, 성형압력이 증가할수록 미반응물이 감소되었다. 이때 최적 조건은 Mg 입자크기가 20/60 mesh일 경우 Mg 몰비는 2.6

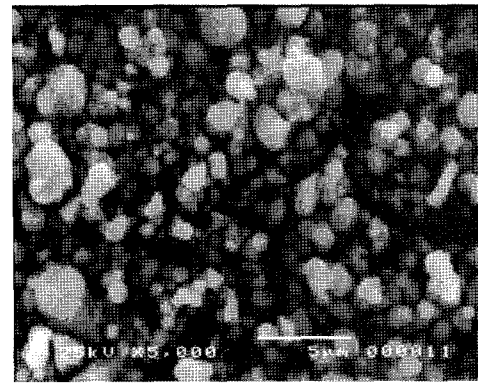


Fig. 11. SEM photographs of final product synthesized at optimum condition.

몰, 성형압력은 620 MPa이었다. 140/200 mesh일 경우에는 2.0몰 이상이였다.

2. 침출 반응에서는 입자크기, 반응온도, 교반속도, 반응시간이 증가할수록 침출효과는 증가하였으며, 이때 최적 조건은 침출온도 70°C, 입자크기 325 mesh 이하, 교반속도 480 rpm, 침출시간 3시간, 용액농도 3.2%이었다.

3. 자전연소 고온반응법 및 침출 반응을 통한 최종 생성물, 즉 실리콘 분말을 분석한 결과 순도 99.9% 이상으로 약 2~3 μm의 해면상구조의 구형분말을 얻었다.

REFERENCES

1. J. H. Lee, W. K. Choo, and K. S. Go, "The Preparation of High-Purity Silicon by Hydrogen Reduction of Trichlorosilane," *J. Kor. Inst. Met & Mater.*, **14** [3] 288-95 (1976).
2. D. Kata, J. Lis, and R. Pampuch, "Combustion Synthesis of Multiphase Powders in the Si---C---N System," *Solid State Ionics*, **101-103** Part 1, November 65-70 (1997).
3. B. W. Jong, "Formation of Silicon Carbide from Silica Residues and Carbon," *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **58** [8] 788-89 (1979).
4. C. A. Slack, "Nonmetallic Crystal with High Thermal Conductivity," *J. Phys. Chem. Solid*, **34** 321-35 (1973).
5. A. G. Merzhanov, "Combustion Processes That Synthesize Materials," *J. Mater. Processing Tech.*, **56** [1-4] 222-41 (1996).
6. J. Kiser and R. M. Spriggs, "Soviet SHS Technology: A Potential U. S. Advantage in Ceramics," *Ceram. Bull.*, **68** [6] 1165-67 (1989).