Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 1, February, 2008, pp. 37-49

총 설

태양전지용 폴리실리콘 제조

김 희 영†

한국화학연구원 신화학연구단
305-343 대전시 유성구 장동 100
(2007년 10월 31일 접수, 2008년 1월 7일 채택)

Preparation of Polysilicon for Solar Cells

Hee Young Kim†

Advanced Chem-Tech Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
(Received 31 October 2007; accepted 7 January 2008)

요 약

태양전지 기판의 원료인 폴리실리콘의 공급부족은 태양광발전산업의 비약적인 발전에 있어 최대 걸림돌이 되고 있다. 태양전지 제조에 충분한 순도로 폴리실리콘을 값싸게 제조할 수 있게 하는 공정기술의 개발은 태양광발전의 가격 경쟁력과 활용범위를 크게 증가시키는 중요한 계기가 될 수 있다. 본 총설에서는 태양전지용 폴리실리콘 제조를 위해 현재 이용 가능한 기술들을 정리해보고, 최근에 주목받고 있는 유동층 석출공정기술과 관련하여 응용범위 확대를 가로막고 있는 주요 기술적 장애요인에 대하여 중점적으로 소개하고자 한다.

Abstract – Recent rapid progress in the photovoltaic industry has seriously been retarded by limited supply of polysilicon used as the feedstock for silicon wafer-based solar cells. It is thus believed that development of a competitive process for preparing polysilicon with the quality required for solar cells can greatly enhance the competitiveness and extent of the photovoltaic application. Technologies currently available for preparing the silicon feedstock are reviewed with the recent fluidized bed silicon deposition process being discussed in more details in terms of key technical barriers.

Key words: Polysilicon, Silicon Feedstock, Solar Cells

1. 서 론

태양광에너지를 전기에너지로 변환시키는 소자인 태양전지(solar cell)에서의 광전효과(photovoltaic effect)에 근거하여 구현되는 태양광발전은 대표적인 신재생에너지라 할 수 있으며, 이상기후에 따른 지구환경의 심각성 확산과 유가의 고공행진으로 태양광발전산업은 현재 고속으로 성장하고 있는 중이다. 태양광발전산업 전문 자문기관인 독일의 Photon Consulting의 2007년도 보고서[1]에 따르면, 2007년 기준으로 이미 설치된 태양광발전규모가 지구전체 전력소비량 4,000 GW의 약 0.06%를 겨우 조달할 수 있는 수준에 불과하다. 그럼에도 불구 이 보고서는 태양전지 셀 및 모듈 출하량 기준 피크 출력 기준 발전량(년간 매출액규모)이 2006년에 2.6 GW(200억 $)를 기록했고 2007년에 4 GW(300억 $)가 예상되며, 2011년에 약 21 GW (1,210억 $)로 향후 연평균복합성장율이 51%에 이를 것으로 시장을 낙관적으로 전망하고 있다. 실리콘결정형 태양전지 원료로 사용되어 오고 있는 다결정 상태의 고순도 실리콘(silicon; 이하 Si), 즉, 폴리실리콘(polysilicon 또는 polycrystalline silicon; 이하 poly-Si)의 년 생산규모가 2005년 31,000 톤(주로 반도체 웨이퍼용 단결정 원료)에 불과하지만 2011년 21 GW 태양광발전용으로 약 15만 톤/년의 Si 공급이 필요한 것으로 전망되어 약 5배의 poly-Si 생산 증가가 필요하다[1]. 이 시장전망의 정확도 여부를 떠나, 새로이 급부상하는 태양광산업의 시장발전과 대체에너지로서의 경쟁력 강화를 위해서는 태양광발전시스템 구성에 필요한 재료나 장비의 원활한 공급이 필수적이며[2], 특히, 태양전지용 poly-Si의 값싸고 안정적인 공급이 반드시 전제되어야 한다.

이 산업의 특징은 원료소재인 고순도 Si 제조부터 잉곳 및 Si 기판, 태양전지(셀), 모듈, 시스템, 설치 및 서비스업에 이르기까지 여러 단계의 업종이 수직계열 형태로 구성된다는 점이다. 산업규모가 작은 2004년까지만 하여도 전자급 poly-Si(electronic-grade Si; 이하 EG-Si) 생산과정과 반도체 웨이퍼 제조공정에서 배출되는 불량품(또는 부산물)만으로 태양전지 기판(wafer) 제조에 필요한 값싼 고순도의 Si 원료, 즉, 태양전지급 Si(solar-grade Si; SoG-Si)의 공급이 수월하게 이루어졌기 때문에 태양전지용 Si 원료소재, 즉, SoG-Si 제조의 산업적 위상이나 중요성이 주목받지 못하였다[3, 4]. 그러나 여러 장의 태양전지 셀을 조합하여 이루어지는 모듈의 출하량이 급

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hykim@krict.re.kr
‡이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

증하면서 원료소재 공급 차질과 가격 폭등으로 Si 재료비가 모듈제조 원가에서 차지하는 비중이 20%를 초과하기에 이르렀다[5]. 또한 잉곳/블럭 및 기판 제조업체나 태양전지 제조업체들은 SoG-Si를 확보하지 못하여 조업 가동율을 낮추거나 중단하는 사태가 속출하고 있다. 2007년에는 해소되리라 기대하였던 원료부족 문제가 최소 2009/2010년까지 지속될 가능성이 높다는 인식이 확산되면서 태양광발전 시장규모가 과연 얼마가 되는지 예측하는 것마저 불가능하다는 말이 나올 정도이다.

이와 같이 뜻하지 않은 원료부족 사태의 배경에는 (i) 태양광발전의 확대에 대비한 경제성 높은 poly-Si 제조공정 개발이 제대로 이루어지지 못하여 이용 가능한 기술이 제한적이라는 점 (ii) 선진국 기존 메이저들의 기술이전 회피 전략 (iii) SoG-Si 수요 급증에 따라가지 못하는 공장증설과 약 2년 정도의 공장건설(증설) 소요기간 그리고 (iv) SoG-Si 제조업에 신규 진출하는 업체들이 공장건설에 필요한 기술 및 장치 공급선 확보에 큰 어려움을 겪을 수밖에 없어 신규 공장건설이 신속하게 이루어지기 어려운 점 등과 같은 다양한 문제들이 도사리고 있다.

박막 및 화합물반도체 재료에 기초한 태양전지의 경우, 결정형 Si계에 비해 제조원가(상업생산이 제대로 이루어진다는 점을 전제)가 상대적으로 더 낮은 사실은 이미 잘 알려져 있으며 실용화 확대를 위한 생산기술 및 장비개발도 꾸준히 계속되고 있음은 분명하다[5-7]. 이와 더불어 유의할 만 한 것은 결정형 Si 태양전지와 관련해서도 (i) SoG-Si의 경제적인 제조기술 개발 (ii) SoG-Si 생산공장의 대규모 신증설과 이에 따른 SoG-Si 가격 안정 (iii) Si 기판의 박판화 등과 같이 태양광 피크출력 당 Si 재료 소모량 감축(12~14 g/W →6~8 g/W) 노력 (iv) 리본법과 같은 신개념의 Si 기판 제조기술 개발 및 실용화 확대 (v) 이중접합 방식 태양전지 활용범위 확대를 통한 고효율화 그리고 (vi) 이러한 다양한 접근방법과 연관된 셀 및 모듈 제조공정의 추가적인 기술개발 및 원가절감 등과 같은 노력도 시장규모 확대와 더불어 가속화되고 있다는 점이다. 이와 같은 기술적, 경제적 진보보다 더욱 중요한 점은 지표면 구성 원소 중 산소 다음으로 두 번째(27.6%)로 많은 Si 소스의 무한성은 미래 인류에너지 문제 해결에 있어서 결정형 Si 태양전지가 갖는 미래 시장지배력의 설득력을 지니게 한다.

이상 설명한 태양광발전산업의 현황과 전망에 의거하여 본 총설에서는 태양전지용 poly-Si (SoG-Si) 제조경로와 활용 가능한 제조공정기술들을 파악하고 제조원가 절감을 위해 최근 개발 중인 기술들을 비교, 분석해보고 향후 발전 방향을 전망해보기로 한다.

2. 태양전지용 폴리실리콘

태양전지의 재료 및 구성방식은 아주 다양하여 오래 전부터 사용되어 온, 소위 "1세대 재료"라 폄하되기도 하는 결정형 Si 소재 이외에도 박막(무정형 Si 박막 및 화합물반도체 박막) 태양전지와 고분자, 염료감응형, 하이브릿형과 같은 신개념 재료 및 전지구성방법도 존재한다[7, 8]. 이와 같이 다양한 재료와 활용 가능 기술이 서로 경쟁적으로 발전해오고 있다는 점은 태양광발전이 향후 인류의 에너지 문제 해결을 주도하는 대표적인 신재생에너지가 될 가능성을 더욱 높여주는 기반이 된다. 그러나 단결정 및 다결정 상태의 결정구조를 지니는 Si 기판으로 구성되는 결정형 Si 태양전지는 그동안 태양전지 시장의 약 90% 이상을 차지해오고 있는데 이는 셀 및 모듈 제조공정의 구성, 설치, 공정최적화 및 생산착수가 수월하고 오랜 동안의 설치와 사용 경험에 의한 시스템 신뢰성이 높아 여타 태양전지 방식보다 사업적 측면에서 유리하기 때문이다. 물론 신개념의 소재와 셀들도 기술개발과 사업성 향상이 꾸준히 계속되면서 지금보다 활용 범위가 확대되겠지만, 2010년 이후에도 결정형 Si 태양전지 방식이 계속 시장을 주도할 것으로 전문기관에서는 예측해오고 있다[1, 6, 7, 9]. 태양전지를 구성하는 Si 기판 제조에 필요한 SoG-Si는 상업적으로 생산되는 poly-Si로 대부분 조달되고 있으며, 나머지 부족분은 EG-Si 제조공정에서의 불량품이나 반도체 기판용 잉곳 제조 및 가공과정에서 배출되는 Si 부산물로 채워진다.

Poly-Si는 결정구조가 다결정 상태이면서 순도가 아주 높은 Si를 대변하는데 용도 및 품질에 따라 EG-Si와 SoG-Si로 구분될 수 있다. EG-Si 및 SoG-Si의 요구사양은 수요자들마다 차이가 있을 수 있지만 주요 불순물 성분을 기준으로 비교해보자면 Table 1과 같다. 반도체 성질을 제어함에 있어 poly-Si 제조과정에서는 철저히 배제되어야 할 도핑성분(dopant)의 불순물원소(B, P 등)는 허용농도가 ppt(10^{12}분의 1) 수준인 EG-Si는 지구상에서 순도가 가장 높은 물질로 알려져 있고[10] 불순물 성분별 농도는 반도체집적도의 증가에 따라 점차 까다로워져 1991년의 Table 1(b)값[11]에 비해 최근의 기준값[12](Table 1(a))이 낮은 것을 알 수 있고, 실제 EG-Si 생산업체 내부 목표치[13]는 이 값들보다 훨씬 낮다. SoG-Si의 경우에는 성분별 허용 농도가 EG-Si보다는 완화된 편이며 실제 시장에서는 SoG-Si 공급 여건에 따라 천차만별이다. Table 1(a)값은 고효율 전지를 기준으로 하는 기본요건임에 반해[12], Table 1(c)는 2002년 EG-Si 부산물로 조달되는 SoG-Si 공급여건과 Wp당 발전단가 절감을 위해 완화된 조건[3]이라 할 수 있어 품질기준에 크나 큰 혼선을 보여준다. 최근의 원료부족 상황에서는 품질조건이 크게 완화될 수밖에 없다. 일반적으로 Si 기판 및 태양전지 셀 제조업체에서는 불순물 농도보다 셀의 광전변환효율에 보다 민감한데, 고효율 전지용 SoG-Si에서 전이금속 불순물 농도가 낮을수록 좋다는 점은 잘 알려져 있다[3, 14]. 이와 같이 복잡한 품질사양 특성을 고려하여, poly-Si의 순도를 B, P 같은 주요 도핑성분 불순물을 기준으로 EG-Si는 11 Nine(11 N) 이상, SoG-Si는 6 Nine(99.9999%) 이상이라 시장에

Table 1. Purity requirement for EG-Si and SoG-Si((a): [12]; (b): [11]; (c): [3])

Impurity component	Semiconductor-grade Si (EG-Si)		Solar-grade Si (SoG-Si)	
	(a)	(b)	(a)	(c)
(1) dopant				
- B(acceptor)	< 0.03 ppba	< 0.1 ppba	< 0.1 ppba	< 500 ppba
- P, As(donors)	< 0.1 ppba	< 0.3 ppba	< 1.0 ppba	B < 25 ppba, As < 25 ppba
(2) carbon (C)	< 0.1 ppm	< 0.2 ppm	< 0.5 ppm	< 1 ppm
(3) oxygen (O)	n/a	n/a	n/a	< 1 ppm
(4) metal (total)	< 0.5 ppbw	< 10 ppba	< 15 ppbw	< 100 ppbw

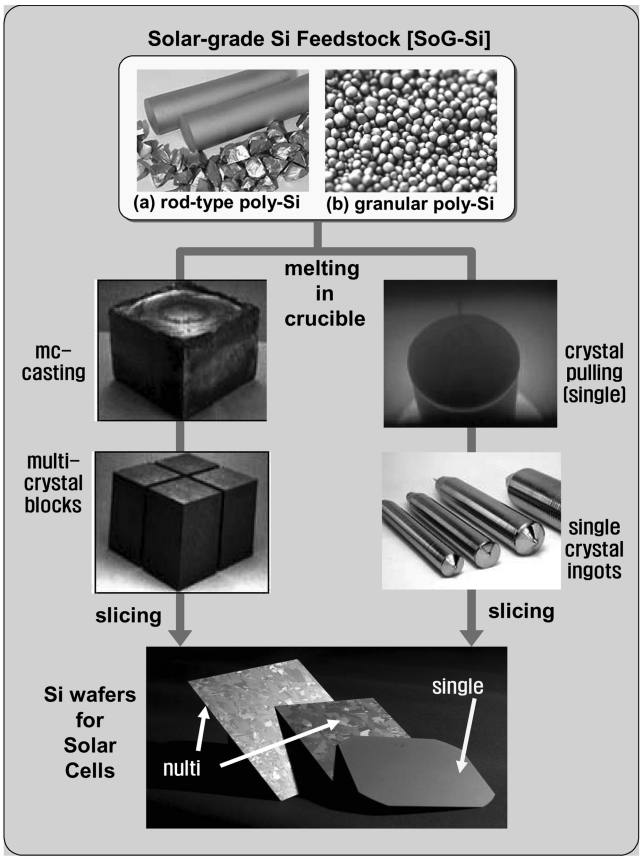

Fig. 1. Pathways for preparing Si wafers for solar cells.

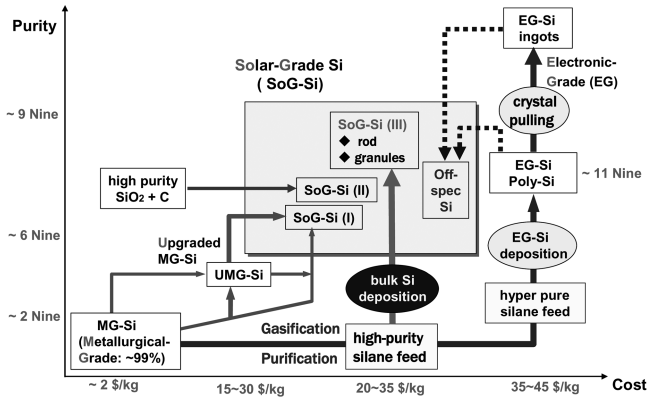

Fig. 2. Various pathways for preparing solar-grade silicon (SoG-Si).

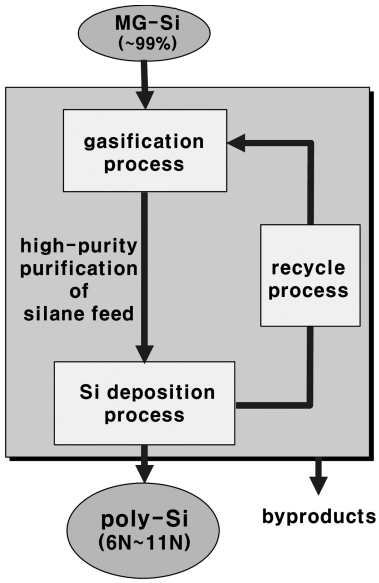

Fig. 3. Outlined feature of poly-Si plant.

서 간편하게 구분하여 표현하기도 한다. 여기서 유의해야 할 점은 EG-Si에 비해 조건이 덜 까다롭지만 SoG-Si의 순도도 아주 높은 것이기 때문에 쉽게 제조할 수 있다고 생각하면 큰 오산이며 실제 상업적 제조공정도 사실상 동일하여 제조원가의 차이도 수 십% 이하라는 점이다. 항상 그러하듯 태양광발전 단가를 지속적으로 낮추기 위해서 태양전지의 추가적인 고효율화가 불가피한 점을 고려하면 EG-Si의 역사에서 경험했던 바와 마찬가지로 SoG-Si의 요구사양도 앞으로 점점 더 까다로워질 것이 분명하다.

SoG-Si를 원료로 하여 태양전지용 Si 기판을 제조하는 방법 가운데 상업적으로 가장 많이 사용되는 경로는 Si 용융액의 단결정성장에 의한 잉곳이나 방향성고형화에 의한 다결정 블록을 제조한 다음 슬라이싱을 거쳐 단결정 및 다결정 Si 기판을 각각 제조하는 것이다(Fig. 1 참조). Si 블록/잉곳의 슬라이싱 과정에서는 Si 분말손실(kerf loss)이 불가피하게 발생하여 Si 재료 손실율이 상당할 수밖에 없다[4]. 이러한 SoG-Si 원료의 낭비를 배제하고 기판 생산성을 향상시키기 위한 목적으로 string-ribbon법, edge-defined Film-fed 성장법(EFG)과 같이 Si 용융액에서 두께가 얇은 Si 기판을 (반)연속적으로 제조할 수 있는 기술들의 상업적 활용도 본격화되고 있다[8, 15].

단결정 Si 기판에는 Si 원소가 특정 방향으로 규칙적으로 배향되어 있어 무늬가 관찰될 수 없다. 이와는 달리 단결정 미세조각들이 서로 결합되어 있는 것처럼 보이는 다결정 기판은 결정영역에 따라 무늬를 나타낸다(Fig. 1). 단결정기판이 모듈효율(태양광에너지→전기에너지 전환) 면에서는 약 1% 정도 우수하지만 가격 면에서는 다결정 기판이 유리하다[6].

3. 폴리실리콘 제조기술

3-1. SoG-Si의 다양한 제조경로

SoG-Si를 제조할 수 있는 경로는 Fig. 2에 요약된 바와 같이 다양하다. 그동안 알려진 대부분의 방법들은 품질이 좋은 규석이나 규사(SiO_2)와 코오크스(C)를 아크전기로에서 반응시켜 얻어지는 약 99% 순도의 금속급 Si(metallurgical-grade Si; 알루미늄, 철강 및 합금을 포함하는 금속산업, 화학산업의 원료로 많이 사용되며 이하 MG-Si이라 함)을 출발원료로 사용한다. 2007년 현재 EG- 및 SoG-Si의 주된 공급원인 poly-Si 생산공장은 Fig. 3에 도식화한 바와 같이 MG-Si를 고순도 실란가스(이하 '실란원료')로 전환시킨 다음 실란원료의 열분해 및 수소환원 반응에 따른 Si 석출반응을 거치는 경로이다(Table 2, 반응-G 및 -D). 결국 MG-Si로부터 poly-Si 제품에 이르는 과정은 (i) 가스화공정(MG-Si→실란원료가스: 반응-G), (ii) 석출공정(실란원료가스→poly-Si; 반응-D), 그리고 (iii) 재활용공정(반응 및 분리과정에서 배출되는 부산물 또는 중간생성물의 재활용)으로 크게 나뉘어질 수 있다(Fig. 3). 상업적으로 이 방법이 지배적으로 사용되는 가장 큰 이유는 증류법과 같이 분자레벨에서의 정제가 가능한 화학공정기술을 정제수단을 활용하여 Si 원소 함유 화합

Table 2. Reactions applied in the preparation of poly-Si with stoichiometry being neglected

		Synthesis of silane compound	Si deposition reaction
Silane for deposition	$SiHCl_3$	(G1) $Si + HCl \rightarrow SiHCl_3 + SiCl_4 + H_2$ (G1′) $SiCl_4 + Si + H_2 \rightarrow SiHCl_3 + SiCl_4 + H_2$	(D1) $SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + SiHCl_3 + SiCl_4 + HCl + H_2$
	SiH_2Cl_2	(G2) $2SiHCl_3 \rightarrow SiH_2Cl_2 + SiCl_4$	(D2) $SiH_2Cl_2 \rightarrow Si + HCl$
	SiH_4	(G3a) $SiCl_4 + Si + H_2 \rightarrow SiHCl_3 + SiCl_4 + H_2$ (G3b) $SiHCl_3 \rightarrow SiH_2Cl_2 + SiCl_4$ (G3c) $SiH_2Cl_2 \rightarrow SiHCl_3 + SiH_3Cl$ (G3d) $SiH_3Cl \rightarrow SiH_4 + SiH_2Cl_2$	(D3) $SiH_4 \rightarrow Si + H_2$
		(G3′) $SiF_4 + NaAlH_4 \rightarrow SiH_4 + NaAlF_4$	
Reduction of Si compounds		(R1) $SiO_2 + C \rightarrow Si + CO/CO_2 \rightarrow Si + CO/CO_2$ (R2) $SiC + SiO_2 \rightarrow Si + CO/CO_2$ (R3) $SiO_2 + M(K, Mg, Al...) \rightarrow Si + MxOy$ (R4) $SiC + SiO_2 \rightarrow Si + CO/CO_2$ (R5) $SiX_4(X = Cl, F, Br..) + M(K, Na, Mg, Na, Zn..) \rightarrow Si + M_xX_y$	

물(실란원료가스)을 필요한 순도로 충분히 정제하고 이를 원료로 하는 청정 분위기에서의 Si 석출을 통해 poly-Si를 제조할 수 있기 때문이다. 이와 같이 제조되는 고체상태의 Si은 결정구조가 대부분 다결정 상태이므로 고순도 Si 제품을 다결정실리콘, 즉, poly-Si라 하는 것이다.

종래의 반도체소자용 Si 웨이퍼는 이 poly-Si(EG-Si)의 용융액으로부터 성장된 단결정 잉곳을 둥근 기판, 즉, 웨이퍼로 슬라이싱하여 제조된다(Fig. 1 오른쪽 경로). 이 과정에서 배출되는 EG-Si 불량품(off-spec)이나 Si 폐기물(도가니 잔유물 및 잉곳의 상하 절단부)은 SoG-Si 대용으로 사용하여도 무방하다(Fig. 2 점선부분)[8]. 그러나 EG-Si 대비 SoG-Si 수요가 많아진 최근에는 동일한 poly-Si 제조공장에서 EG-Si보다 높은 생산성 및 경제성으로 SoG-Si를 생산하여 수요를 충당하고 있고, 현재 증설 또는 신설 중인 poly-Si 생산공장 대부분이 실란원료의 석출을 통해 EG-및 SoG-Si를 제조하는 경로를 채택하고 있다[6, 8].

현재 poly-Si 생산공장에서는 Si 석출용 실란원료, 즉, Si-H-Cl계 화합물(SiH_xCl_y; x+y=4, 0≤x, y≤4) 가운데에서 삼염화실란(trichlorosilane; $SiHCl_3$: 이하 TCS) 또는 모노실란(mono-silane; SiH_4) 가운데에서 한 가지를 선택하여 실란원료로 생산하고 있다(Fig. 4). 이외에도 사염화실란($SiCl_4$; 이하 STC) 및 이염화실란(SiH_2Cl_2)이 실란원료로 채택될 수도 있지만[16] STC는 너무 높은 Si 석출온도(>1,150 °C) 및 고비점 반응부산물 문제를 지니고 있고, SiH_2Cl_2는 TCS나 모노실란에 비해 경제성 면에서 큰 도움이 되지 못한다. 실란원료의 선택에는 순도, 제조원가, 안전성, 운송과 저장, 부산물 회수와 재활용, 석출속도, 공장건설방법, 반응기선택, 전력소비 등의 항목을 종합적으로 비교하여 선정해야 한다[16].

가스화공정에서 제조되는 초고순도의 실란원료로부터 고체상태의 poly-Si를 형성시키는 과정을 Si 석출공정 또는 화학증기증착(chemical vapoer deposition) 공정이라 한다. 실란원료 가스는 고온

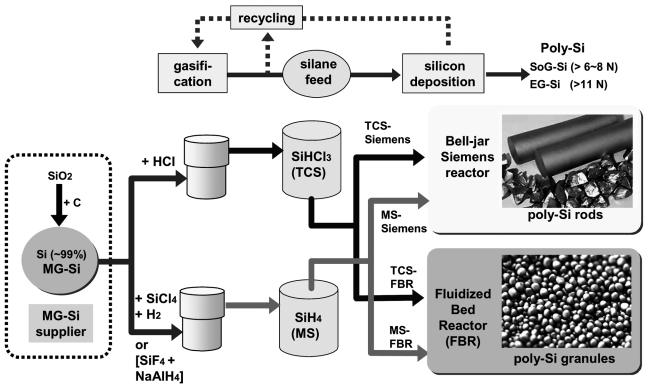

Fig. 4. Commercial pathways for preparing poly-Si(EG- and SoG-Si).

에서의 수소환원반응 및 열분해를 통해 Si 원소(미립자)를 생성시키고 이 Si 원소(미립자)가 막대(rod) 또는 입자의 표면에서 다결정상태로 Si 결정을 형성시켜 나간다. 현재 poly-Si 제조공장에서 활용되는 석출공정에는 Fig. 4와 같이 (i) 막대형 제품 생산용 종형(bell-jar) 반응기를 이용하는 지멘스(Siemens) 석출법과 (ii) 입자형 제품 생산용 유동층반응기(fluidized bed reactor: 이하 FBR)를 이용하는 유동층석출법(이하 FBR법 또는 FBR 석출법) 가운데에서 한 가지가 선택되어 활용되고 있다.

일단 실란원료(가스화공정)-Si 석출공정 경로가 선택되면 이 과정에서 배출되는 부산물이나 미반응 성분들의 회수, 분리 및 재활용에 필요한 재활용공정이 설정되어 poly-Si 제조공장의 기본골격이 최종적으로 결정된다(Fig. 4). 재활용공정은 부산물의 원료화, 폐기물 최소화, 에너지절감, 부산물의 정밀화학 제품화 등과 이러한 조건에 따라 최종 결정되는 경제성(투자비 및 제조원가)에 영향을 미치게 되므로, 여타 화학공장 건설과 마찬가지로 경제성 극대화를 위한 공정 최적화가 아주 중요하다.

Table 3. Silane compounds and deposition processes adopted by major poly-Si manufactureres (as of 2006)

Silane compound	Siemens deposition (Bell-Jar reactor) [rod-type product]		Fluidized bed deposition (FBR) [granular product]	
	Manufacturer	%	Manufacturer	%
Trichlorosilane [$SiHCl_3$: TCS]	Hemlock (US) Wacker (Ger.) Tokuyama (Jap.) MEMC (Italy) Mitsubishi (US) Sumitomo (Jap.)	77%	Wacker (Ger.)	1%
Monosilane [SiH_4: MS]	SGS/REC (US)	15%	MEMC (US)	8%

2006년 초 기준 세계적인 poly-Si 메이저들이 채택하고 있는 실란원료 및 석출공법은 Table 3과 같이 요약되는데[6], TCS-Siemens 석출법이 상업적으로 가장 많이 채택되고 있고 나머지는 SiH_4-Siemens 석출법, SiH_4-FBR 석출법, TCS-FBR 석출법의 순이다.

3-2. 가스화공정 및 반응부산물 재활용 공정

Si 석출에 사용될 수 있는 실란원료 제조를 위한 가스화공정은 $SiF_4 \rightarrow SiH_4$ 경로를 제외하고 모두 TCS를 합성하는 데에서 출발한다. 합성방법은 MG-Si 또는 Fe-Si(ferrosilicon)의 염화수소화(Table 2의 반응-G1)이며, 상업적으로 공급되는 MG-Si에 포함된 불순물 성분이 촉매작용 또는 불필요한 부산물 생성을 높일 수 있어 불순물 조성과 함량에 유의해야 하며 필요하면 금속 촉매성분을 별도로 추가해 넣어 생성물에서의 염화실란 선택도를 조절하는 방법도 많이 제안된 바 있다[17-22]. 또한 반응기에 공급하는 MG-Si 크기도 반응기의 효율과 생산성에 영향을 미칠 수 있어 MG-Si의 분쇄 및 공급 조건의 선정과 운전에 유의할 필요가 있다. 70~80 μm 보다 큰 Si 입자의 경우에는 위험성이 없지만 분쇄과정에 필연적으로 발생하여 누적되는 미세입자들의 폭발 가능성에도 조심해야 하며, 이 문제 해소를 위해서는 산소농도, 분진농도, 입자크기 및 분포, 입력증가 속도 등과 같은 조건들의 검토가 필요하다[23]. 또, 반응이 진행되면서 MG-Si 입자 크기가 줄어들면서 TCS 선택도가 줄어들 수 있는데 산소성분의 선택도 증진제를 HCl 대신 필요한 시점마다 반응기 내부에 추가하여 반응생성물 조성을 유지할 수도 있다[24].

가스화공정에서 가장 많이 사용되는 반응-G1에 의한 TCS 합성반응(Fig. 5 참조)은 약 200~500 ºC 범위의 유동층 또는 이동층 형태의 반응기에서 반응이 진행되는 강력한 발열반응(반응열: -51.7 kcal/mol)이다. 반응온도가 증가할수록 TCS보다 최종생성물인 STC의 선택도가 증가하는데, poly-Si 생산에 필요한 TCS 수율을 극대화하기 위해서는 Si 입자층(반응영역)으로부터 반응열을 효과적으로 제거할 수 있게 반응기 구조를 최적화하는 것이 중요하다[25]. MG-Si+HCl 반응에 관해서는 많은 연구가 이루어져 왔는데[13, 18, 20] 최근의 shrinking-core 모델은 반응 진행에 따른 기공확장과 기공표면적 증가로 가속화되는 반응속도의 특성을 잘 설명해 준다[26]. 반응온도를 높여 반응속도를 극대화하고자 하는 경우에는 반응기 출구가스를 급냉시켜 TCS 수율을 희생시키지 않고 유동층 합성반응기의 생산성을 높일 수도 있다[27-29]. 한편, TCS 합성반응에 따르면 disilane 또는 disiloxane 같은 고비점잔유물이 생성하여 이러한 부산물 제거과정에 TCS 및 STC 같은 단량체의 손실이 많이 발생하지 않도록 하는 것도 필요하다[30].

STC 부산물을 손쉽게 활용할 수 있는 조건에서는 반응-G1'도 TCS 합성에 활용될 수 있는데, 1980년대 일본 신에너지개발기구(NEDO) 선샤인 프로젝트로 수행된 TCS-FBR 석출법 연구는 높은 경제성을 지니는 것으로 판단된 이 반응에 기초한 것이다[11, 29]. 500 ºC, 35 기압의 높은 온도, 압력으로 유지되는 MG-Si 입자 유동층에서 진행되는 이 반응에 따르면 TCS+STC 혼합물이 생성되므로 분리과정을 거쳐 STC는 합성원료로 재순환되는데 Fig. 6에 예시한 바와 같이 모노실란의 출발실란물질로 TCS를 제조할 때에 이 방법이 사용된다[31-34].

TCS 합성을 거치지 않고 모노실란을 제조할 수 있는 여타 기술개발 내용에 따르면 MG-Si와 무수 EtOH와의 반응으로 제조되는 $SiH(OC_2H_5)_3$의 촉매 불균일화반응에 기초한 alkoxysilane 공정[4, 14], 인산비료공정의 폐기물인 H_2SiF_6(SiF_4의 원료) 및 SiF_4 같은 부산물의 다양한 알칼리(토)금속(화합물) 환원공정[14], 또는 나트륨용융염에서의 염화실란 직접수소화반응[35] 등의 다양한 경로로 모노실란을 제조할 수도 있다. 이 가운데에서 SiF_4+$NaAlH_4$ 반응(반응-G3')에 기초한 모노실란 제조방법이 미국의 Ethyl Corp.(현 MEMC)에 의해 1982년 상업화되어 현재까지 상업생산에 사용되고 있다.

TCS 실란원료에 기초한 TCS+H_2 반응가스의 석출반응(반응-D1)에 따르면 배출가스에 미반응 TCS, H_2외에 HCl, SiH_2Cl_2와 상당량의 STC가 부산물로 생성되는데 이 성분들을 회수, 분리하여 재활용하는 것이 필요하다[36]. Fig. 5에 나타난 바와 같이 STC 부산물은 fumed silica의 생산에 활용될 수 있으며, poly-Si 가격이 높게 유지되는 시장여건에서는 가급적 고온 수소화반응으로 TCS로 전환시켜 실란원료로 활용하는 것이 좋다. 높은 H_2/STC 몰비의 STC 수소화반응은 전환율이 제한적이고 800~1,100 ºC 고온에서 진행되는 에너지 다소비 고온 반응이며 미반응 STC의 재순환을 반복하면서 진행해야 하므로 실란원료로 TCS를 선택할 때 공장건설이나 운전과 및 경제성에 부담스러운 부분이 될 수 있다.

STC의 수소화에 의한 TCS 전환반응에 가로놓인 경제적, 기술적 문제를 극복하기 위해서 많은 기술개발 노력이 기업을 중심으로 수행되었다. 예들 들자면, 가급적 높은 온도에서 평형상태 가까이 도달한 반응생성물 가스를 약 300 ºC 이하로 급냉시켜 TCS 수율을 유지하거나[29, 37] 전이금속규소화물을 촉매로 사용하면 보다 낮은

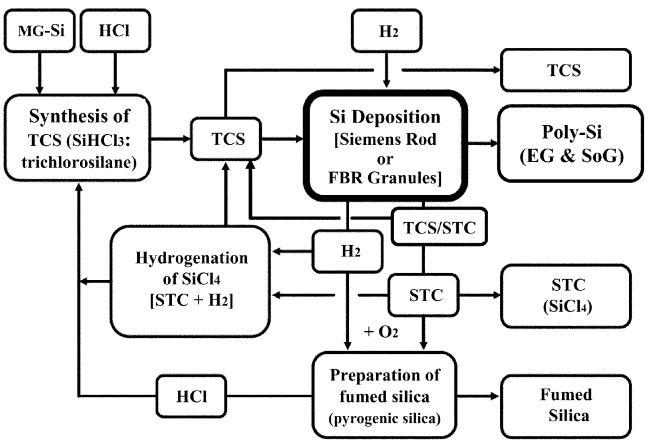

Fig. 5. Schematic of a TCS-based integrated poly-Si plant.

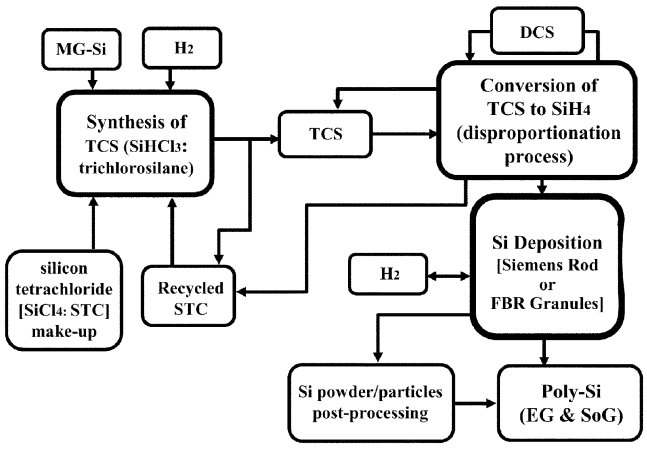

Fig. 6. Schematic of a monosilane(SiH_4)-based poly-Si plant.

반응온도에서 고수율 반응효과를 거둘 수도 있다[22, 38, 39]. 미국 Motorola사에서는 고압 플라즈마를 이용한 전환반응법[40]과 반응-G3과 반응-G1을 모두 포함하는 2단계 유동층반응을 수행할 수 있는 복합시스템[41]을 제안한 바 있는데 실용화되지는 못했다. 그리고 이와 같은 에너지다소비 반응기에 대해서 독특한 반응장치의 개발도 수행된 바 있다[42].

TCS의 석출공정으로부터의 배출가스에서 염화실란을 응축시켜 회수한 다음 남게 되는 H_2, HCl은 활성탄 충진층을 통해 고순도 상태로 분리, 회수될 수도 있지만, 산소(공기)와 STC와 혼합한 다음 연소시켜 fumed silica를 제조하고 부산물인 HCl을 TCS 합성반응에 사용화는 재활용공정[43]을 구성할 수도 있다(Fig. 5).

실란원료로서 모노실란을 사용하기 위해서는 Fig. 6과 같이 합성된 TCS를 모노실란으로 전환시키는 불균일화반응(반응-G3b, -G3c 및 -G3d를 포함)을 거쳐야 한다[33]. 이 반응에는 이온교환수지 형의 촉매 충진탑이 사용되는데 이 목적으로 다양한 성분과 구조의 촉매가 개발된 바 있다[31, 44-47]. 이 전환반응 과정에 여러 가지 염화실란 성분들이 부산물로 생성될 수밖에 없으므로 분리된 이 성분들은 모두 재순환시켜 재활용할 수 있는 공정이 반드시 구성되어야 한다[31, 33-34, 46, 48]. 이상 설명한 바와 같이 제조된 모노실란은 활성탄 충진탑, 냉동 증류 또는 반응증류 과정을 거쳐 고순도로 정제되어 Si 석출반응기에 공급된다[31, 33-34, 46]. 이 정제 공정에 앞서 TCS 합성 유동층 반응기로부터 염화실란생성물과 함께 배출되는 불순물 성분들(Si 분말, 금속염화물, 실란중합물, 실록산화합물, 촉매)을 미리 제거하는 것도 중요하다[48]. Fig. 6과 같이 모노실란-Si 석출법에서는 TCS 합성공정 및 불균일화반응공정에서 배출되는 STC를 재활용하여 사용하는 것이 중요하며 TCS 합성에 부족한 STC는 반드시 보충해 줄 수 있어야 공정전체의 물질수지가 유지될 수 있다.

3-3. Siemens 석출공정

가스화공정(실란원료 제조) 및 재활용공정은 기존 화학공장의 성격에 부합되는 측면이 강하지만 poly-Si 제조공장만이 지니는 가장 특수한 부분이 바로 Si 석출공정이다. 1960년대 초 반도체산업의 도입기에 Fig. 7과 같은 종형 반응기를 이용하여 실란원료로부터 막대형 poly-Si을 제조하는 Siemens 석출법은 불순물오염을 최대한 배제하면서 소량의 EG-Si를 회분식(batch식)으로 생산하는 데에 초점을 두어 개발되었다. 만일 실란원료로 모노실란을 사용하면 석출온도를 600~900 ºC 범위로 낮출 수 있어서 가열부담이 크게 줄어들지만 모노실란 고유의 열분해반응으로 Si 분말생성이 불가피하게 대량 발생하므로 종형 반응기 구조의 최적화와 Si 분말처리 기술이 중요하다[49]. 반면, TCS+H_2 혼합물을 반응원료로 사용하는 경우에는 석출온도가 약 1,000 ºC 이상 유지되어야 하므로 전기가열의 부담이 아주 크고 Si-Cl계 고분자량 부산물 생성도 일어난다. TCS-Siemens 석출법에 있어서는 고압 하에서의 석출반응으로 높은 Si 석출속도에 기인하는 반응기 단위생산성 극대화를 도모할 수 있지만 poly-Si 제품의 형상 및 품질이 천천히 제조한 EG-Si에 비해서는 좋지는 못하다. 그래서 Siemens 석출법은 시설투자비 및 제조원가가 높은 특징으로 인해 값비싼 EG-Si 제조에나 적합한 것으로 알려져 왔지만[4, 14] 최근에는 SoG-Si 생산에 적합하도록 운전조건을 개선시켜 반응기 생산성을 높이는 노력이 계속되어 오고 있다.

Siiemens 석출법에 사용되는 종형(bell-jar) 반응기(Fig. 7)는 청정분위기로 유지되는 석영재질의 종형 덮개(bell jar) 내부에 6~7 mm

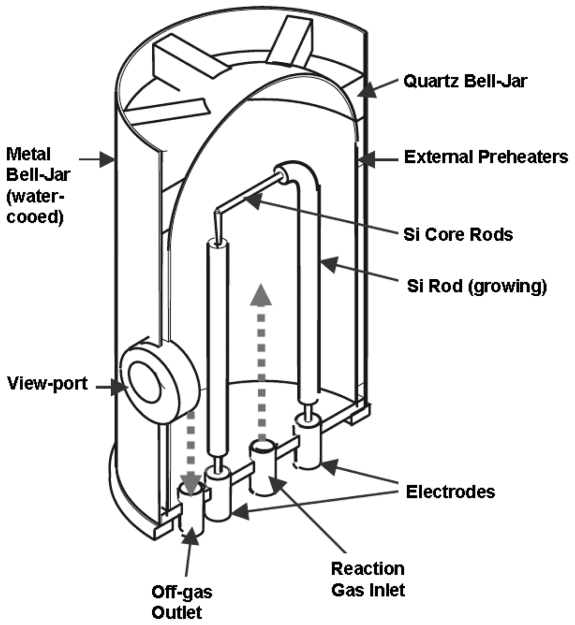

Fig. 7. Schematics of the bell-jar type reactor used for the Siemens deposition process.

굵기의 가느다란 Si 코어 필라멘트 수 십 세트 각각을 ∩형이 되게 하부의 전극에 고정하여 설치하고 예열기(preheater)로 약 300 ºC 이상 예열시키면 Si 코어의 비저항이 낮아져 전기저항가열이 가능해진다. 이 때 전극을 통해 아주 높지 않은 전위차의 전기를 공급하면 코어가 높은 온도로 가열될 수 있고 반응가스(예: TCS+H_2)를 반응기 내부로 공급하면 Si 코어 표면에 Si이 석출되면서 점차 Si의 굵기가 증가하게 된다.

전기저항가열 및 Si 석출이 수 일 또는 수십 일 이상 계속되면 Si 막대(rod)의 직경이 약 10~15 cm 정도로 증가하게 되고 반응기 내부에서 직경이 더 증가하기 어려워지면 Si 석출운전을 종료한 다음 막대형 poly-Si 제품을 꺼낸다. 이러한 이유로 이 석출법은 성장된 제품을 꺼낼 때마다 조업이 중단되는 배치(batch) 방식이라는 단점이 있고 반응기의 빈번한 해체 및 조립에 따른 인력소모도 만만치 않다. 반응기에서 조심스럽게 꺼낸 poly-Si 막대(rod)는 Si 기판제조에 그대로 사용할 수 없으므로 청정분위기에서 오염을 최대한 방지하면서 부수어 chunk/nugget 형태로 포장해야 한다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 굵기가 점차 증가하는 높은 온도의 Si 막대를 공간상으로 에워싸고 있는 종형 덮개 내벽면은 Si 석출이 일어나지 않게 냉각이 필요하기 때문에, 반응기외부를 에워싸는 금속재질의 셸에는 순환 냉각수를 통해 심각한 열량 손실이 발생한다. 그 결과로 지멘스석출법은 SoG-Si 1 kg 제조에 약 60~150 kWH 범위의 전력에너지가 소비되는 문제점을 안고 있다. 또, 최근에는 반응기 구조를 보다 단순화시켜 석영재질의 종형 덮개 및 예열기를 사용하지 않고 냉각자켓으로 둘러싸인 금속재 종형 덮개가 사용되고 있지만 구조적 장점과는 달리 고전위차-저전류 가열과 저전위차-고전류 가열을 연속적으로 가능하게 하는 값비싼 전력공급설비가 필요한 단점도 있다.

3-4. 유동층반응기를 이용하는 Si 석출공정

3-4-1. TCS-FBR 석출법

Siemens 석출법의 단점에서 탈피하여 poly-Si의 경제적 생산을 목

적으로 1980년 초에 미국 Texas Instrument사에서 TCS-FBR 석출법을 소규모 생산에 적용한 사례가 있었지만 1988년에 생산이 중단되었으며 일본 NEDO 선샤인프로젝트도 1980년대 말 상업화로 연결되지 못하고 종료되는 뼈아픈 역사가 있다[11].

이와 같은 기술개발 과정에서 드러난 가장 큰 기술적 장애는 불순물 오염을 최대한 배제하면서 Si 입자들을 가열할 수 있는 가열방법과 이와 연관된 유동층반응기의 개발이다.이와 관련하여 미국의 Hemlock사, 독일의 Wacker사 등의 TCS-FBR 석출공정 개발 노력은 이미 잘 알려져 있는데[6, 15], 1994년 한국화학(연)으로부터 마이크로파가열 응용 TCS-FBR 석출공정기술을 이전받아 가열기술을 변형시켜 개발해온 Wacker사[50]는 2008년말 완공 목표로 650톤/년 생산공장을 이미 건설 중에 있다[51, 52]. 석영재 반응관을 사용하여 여러 차례에 걸쳐 오랜 기간 수행된 Wacker사 pilot plant의 석출운전 결과에 따르면[50, 53-55] TCS-FBR이 SoG-Si를 경제적으로 제조하는 데에 효과적으로 사용될 수 있으며 광법위하게 수행된 품질 및 태양전지 셀 효율 결과도 만족스럽게 나타난 바 있어 상업적 활용 가능성이 검증된 바 있다 할 수 있다.

국내에서도 TCS-FBR 석출법의 핵심인 유동층반응기 개발이 계속되어 왔는데[56, 57] 최근에 공개된 새로운 국내기술[58-60]은 가열방법의 개선으로 고압에서의 TCS 석출반응을 구현할 수 있게 한 것이 특징이다. 이 기술을 Fig. 8을 참조하여 설명하자면 불순물 오염을 방지할 수 있는 석영재질의 반응관(2)이 금속재질의 반응기 셸(1) 내부 공간을 내부영역(4)과 외부영역(5)으로 구획할 수 있게 설치된다. 이 기술에서는 석출운전에 필요한 여러 조건들을 만족시키면서 반응관 내부(Pi)와 외부(Po)의 압력차이를 0~1 bar 범위 내에서 유지함으로써 반응관(2)의 기계적 안정성을 원천적으로 확보하고, Si 입자(3) 가열에 제약이 없다면 반응압력에 무관하게 안정적인 석출운전이 지속될 수 있어 반응기 생산성 및 에너지효율이 극대화될 수 있다. 또한 TCS-FBR 석출공법에서 가장 큰 기술적 장애요인인 Si 입자들의 충분한 가열이 이루어질 수 있게 Si 입자 유동층 내부에 전기저항 가열기(8)가 설치된다. 가열기(8)는 유동하는 Si 입자들(3)과 끊임없이 접촉하게 되므로 불순물 오염이 방지될 수 있게 가열기 표면에 불순물 오염 방지수단이 추가된다. 이 기술에 따르면 반응관(2) 벽면온도가 Si 입자들(3) 온도보다 낮지만 Siemens 석출법에 사용되는 종형 반응기와는 달리 불활성가스 분위기로 유지되는 외부영역(5) 공간에 단열재(6)가 필요한 만큼 설치될 수 있어 반응기 외부로의 열손실이 최소화되고 그 결과 석출공정 소요에너지가 대폭 감소될 수 있다. 이 밖에도 이 반응기 구성방법에 따르면 Si 입자들(3)의 유동층이 반응가스 공급노즐(15) 출구 높이를 기준으로 높은 쪽에는 반응영역, 낮은 쪽에는 유동가스(10)만 흐르는 가열영역으로 구분되어 가열영역에서 가열된 Si 입자들의 유동에 따라 가열영역으로 공급되는 가열에너지가 반응영역에 자연스럽게 전달될 수 있어 고압 석출운전에 필요한 Si 입자들 온도 유지를 가능하게 해준다.

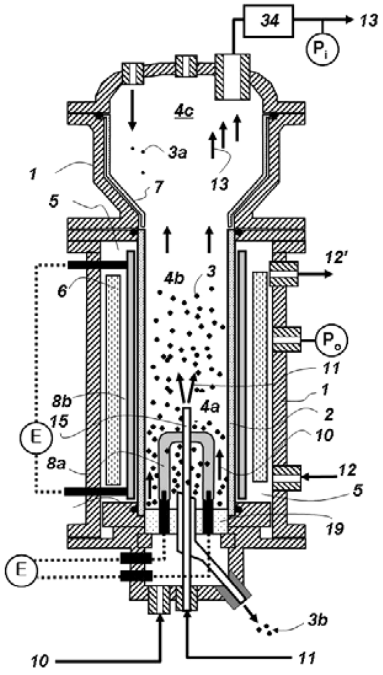

Fig. 8. Schematics of the fluidized bed reactor used for the FBR deposition process.

1. reactor shell	11. reaction gas
2. reactor tube	12. inert gas
3. Si particles	13. off-gas
4. inner zone	15. reaction gas nozzle
5. outer zone	19. gas distributer
6. insulation	E. power source
8a, 8b. heater	Pi. inner pressure
10. fluidizing gas	Po. outer pressure

이 국내기술의 활용가능성은 직경 200 mm의 유동층 반응기를 이용한 Si 석출운전에 대해 최근 보고된 바 있는데[60], 900~1,000 ºC, 최대 3 bar의 압력, 높은 TCS/(TCS+H_2) 원료 공급 농도(20~25 mol%)에서 실시된 석출운전 결과에 따르면 1 kg Si 석출을 위해 반응기에 공급한 TCS의 원단위가 30~34 kg 범위에 포함되어 FBR 석출법의 장점인 넓은 Si 입자 표면적에서의 고수율 Si 석출반응이 가능함이 밝혀졌다. 에너지공급 면에서는 Siemens 석출법의 전력원단위의 1/5~1/10 수준인 12 kWH/kg-Si라는 놀라운 가열효과가 장시간 안정적으로 유지될 수 있음이 확인되어, 손쉬운 TCS-FBR 석출법으로도 모노실란-FBR 석출법보다 낮은 전력원단위를 구현할 수 있음을 확인하였다. 이 밖에도 FBR 석출공법의 대표적인 장애요인인 Si 석출운전 과정에서 반응관 내벽면에 불가피하게 퇴적되는 Si 석출물 문제를 반응관 해체 없이 HCl 에칭법으로 손쉽게 해결하는 FBR 석출공법의 연속적 운전 기술의 가능성도 함께 밝혀져 향후 SoG-Si를 생산할 수 있는 상업생산 규모의 유동층 석출공정의 운전결과가 기대되고 있다.

한편, TCS-Siemens 석출법으로 제조되는 막대형 제품에서는 문제 되지 않지만, TCS-FBR 석출법으로 제조되는 입자형 제품에는 잔류 염소(Cl) 불순물이 문제를 일으킬 수 있다고 보고된 바 있다[11]. Siemens 공법의 경우에는 석출운전 시간에 따라 점점 증가하는 Si 봉 표면적이 제한적이므로 단위면적당 Si 석출속도가 높은 편이다. 반면, FBR 석출공정, 특히 석출반응이 일어나는 유동층의 높이, 즉, 반응영역의 부피가 큰 경우 반응가스에 노출되는 Si 입자들 표면적이 너무 넓어 석출속도가 0.1~0.5 μm/min 이하가 될 수 있어 입자 제품에서의 Cl-잔류물 농도가 높을 위험성이 크다. 이 문제 해결방법의 예로서 0.4 μm/min 이상의 석출속도를 가능하게 하거나[61] TCS 포함 반응가스 평균온도가 900 ºC 이상으로 불필요하게 가열되지 않는 높은 압력 조건 하에서는 반응가스와 고온 Si 입자를 접촉시켜 poly-Si 제품에서의 Cl-잔류물 농도를 20 ppmw 이하로 낮추는 것이 가능하다고 보고된 바 있다[62]. TCS 함유 반응가스의 온도가 낮을수록 석출반응 압력이 높을수록 Cl-잔류물의 원인

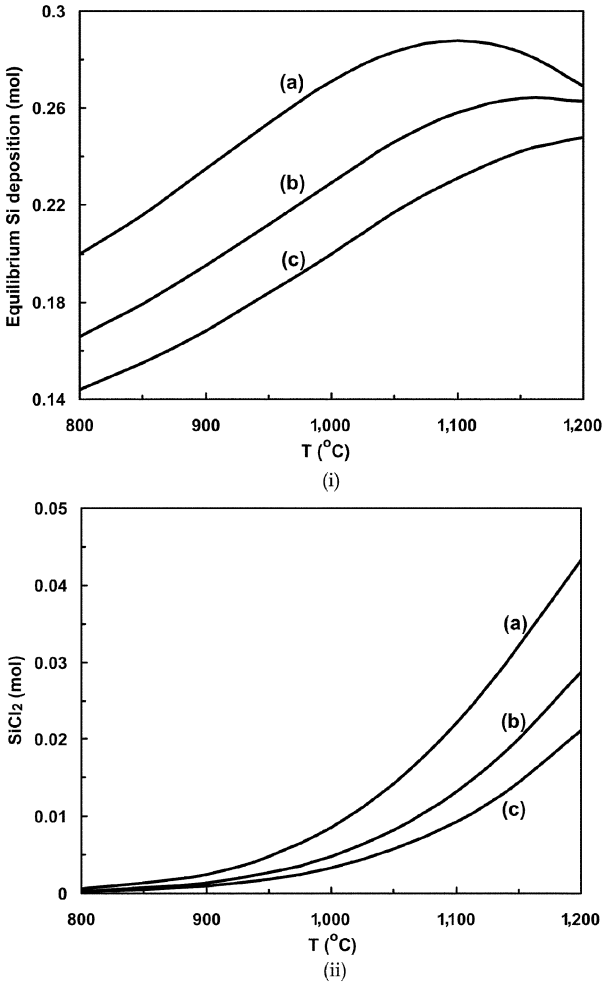

Fig. 9. Effects of temperature and pressure on the equilibrium yields of (i) silicon deposition and (ii) $SiCl_2$ by the deposition reaction at absolute pressures of (a) 1 bar, (b) 3 bar and (c) 6 bar for 10 mol% TCS feed composed of TCS+H_2.

Table 4. Equilibrium yield and heat of reaction according to pressure and TCS concentration at 1,000 °C

P (bar; abs)	TCS mol% in Feed (TCS+H_2)					
	10 mol%		20 mol%		30 mol%	
	Y	ΔH_{rxn}	Y	ΔH_{rxn}	Y	ΔH_{rxn}
1.0	0.271	45.7	0.233	34.9	0.222	28.6
2.0	0.246	40.6	0.217	29.9	0.209	24.0
3.0	0.229	38.2	0.206	27.6	0.2	21.9
4.0	0.218	36.8	0.197	26.2	0.194	20.6
5.0	0.208	35.9	0.191	25.3	0.188	19.7
6.0	0.200	35.3	0.185	24.6	0.184	19.1

[Y=Si deposition (mol)/TCS_f (mol); ΔH_{rxn}: kcal/1mol-Si deposition]

이 되는 $SiCl_2$ 성분의 농도가 낮아진다는 것은 열역학적 해석을 통해서도 반증될 수 있다. TCS의 석출반응과 관련된 Si-H-Cl계의 평형조성 해석은 Hunt 등의 연구결과[63]를 활용하여 Gibbs 자유에너지 변화를 최소화시키는 해를 구하면 쉽게 이루어질 수 있다. 예를 들어 [TCS 10 mol%+H2 90 mol%] 반응물의 평형상태 석출반응의 경우(Fig. 9 참조) 압력 3 bar(abs) 이상 반응가스 온도 900 °C 이하에서는 $SiCl_2$ 생성이 거의 무시할만 하므로 유동하는 Si 입자 표면, 즉, 석출반응이 일어나는 Si 표면 온도만 제대로 유지된다면 Si 수율 감소 없이 Cl-잔류물 농도가 낮은 입자형 제품을 생산할 수 있다. 이 목적을 달성하기 위해서는 T(Si 입자) > T(반응가스)의 조건이 충족되어야 하며, 석출반응이 진행되는 영역에서의 높이(L)와 직경(D)의 L/D 값이 가급적 작게 구성됨과 동시에 높은 반응압력에서 입자가열이 충분히 이루어져야 하며[62] 고압에서의 석출반응이 가능한 유동층반응기의 개발은 TCS-FBR 석출법의 실용화에 핵심이라 할 수 있다. 또, 평형상태에서의 열역학 해석에 따르면(Table 4 및 Fig. 9 참조) 모노실란과는 달리 TCS의 경우에 압력 증가에 비하여 Si 석출수율 감소가 심하지 않기 때문에 고압 석출반응을 통한 반응기 생산성 증대는 TCS-FBR 석출법의 경제성과 품질을 향상시키는 아주 중요한 요인이 된다.

3-4-2. 모노실란-FBR 석출법

1980년대부터 석출온도가 600~800 °C 범위로 낮아 반도체 박막공정에 많이 애용되는 모노실란(SiH_4)을 대량생산할 수 있다면 poly-Si 생산을 위한 FBR 석출공정의 실용화도 쉽게 이루어질 것으로 기대가 모아지게 되자 모노실란-FBR 석출공정 개발도 활기를 띠게 되었다.

실란원료 가운데 반응-G3'(Table 2)로 제조되는 모노실란으로부터 FBR 석출공정을 통해 입자형태의 EG-Si를 제조하는 기술이 미국의 Ethyl Corp.(현 MEMC)에 의해 1982년 이후의 4단계 scale-up을 거쳐 1987년에 상업생산을 최초로 시작한 이래 현재까지 입자형태의 EG- 및 SoG-Si 제품 생산에 활용되어 오고 있다[2, 11]. 1970년대 말 UCC가 개발한 모노실란공정[64]에 기초하여 Siemens 석출법(일본 Komatsu 방식)으로 EG-Si를 생산해오던 ASiMI사를 인수한 노르웨이 REC 그룹이 2010년까지 약 10,000 톤/년 이상 규모로 새롭게 건설하는 공정은 반응-G3(Table 2)과 같이 TCS 합성에서 출발하여 여러 단계의 불균일화반응을 거쳐 SiH_4를 제조한 다음 FBR 석출을 통해 입자형 SoG-Si 제품을 생산할 수 있게 하는 것으로 알려져 있다(Fig. 6참조)[65].

한편, 1990년대 말 SoG-Si 수요확대를 예상한 독일 Bayer사는 반응-G3 및 -D3(Table 2)에 기초한 모노실란-FBR 석출공정 개발을 통해 제조원가 10 Euro/kg을 목표로 하는 5,000 톤/년 SoG-Si 생산공장 건설을 2001년까지 노력한 바 있다[66]. 그러나 이 노력은 실현되지 못하고 2003년에 독일 Degussa와 SolarWorld사 합작회사인 Joint Solar Si(JSSi)사에 의해 신공정 개발로 명맥이 유지되었다. JJSi사의 신공정은 FeSi+HCl→TCS 합성반응에서 출발하여, 많은 문제점이 드러난 모노실란-FBR 석출공정 대신, 벽면 가열되는 공간반응기(space reactor) 내부로 모노실란을 공급, 100% 분말상태로 열분해시키고 Si 분말을 후처리공정을 통해 성형하여 SoG-Si으로 활용하고자 하는 공정기술을 pilot 규모로 개발 중이다[3,15].

모노실란을 원료실란으로 선택하여 poly-Si를 제조하는 공정에서 가스화공정을 반응-G3a 대신 반응-G1을 선택하면 제조되는 염화실란 혼합물 중에서 TCS는 반응-G3b, -G3c, -G3d를 거쳐 모노실란에 기초한 poly-Si 제조가 가능하고, STC는 수소와 산소와 반응시켜 fumed silica를 함께 생산하는 것도 기본적으로 가능한데[67], 아직까지는 TCS에 기초한 poly-Si 제조공장에서만 두 제품의 생산이 동시에 이루어지고 있다.

낮은 석출온도, 100%에 가까운 높은 전환율, 낮은 부식성의 장점에도 불구하고 모노실란의 FBR 석출공정에서는 과다한 분말생성 문제가 심각하다[8, 11, 16, 68-74]. 이는 분말생성이 Si 석출량의 1% 미만인 TCS-FBR의 경우[53]와는 크게 대조되는 성질이다. 모노실

란 열분해에 의한 Si 미분말 생성은 Si 입자들 사이에서도 발생하지만 유동층에서 항상 생성되는 기포들의 내부공간이나 유동층 상부 빈 공간에서 집중적으로 발생한다. 이 문제를 줄이기 위해 유동층 상부 공간에 찬 가스를 공급하여 모노실란 농도를 낮추어 Si 분말과 같은 부산물 생성을 억제할 수도 있지만[75] 그만큼 모노실란 전환율 또는 반응기 생산성을 희생시킬 수밖에 없다. 반응온도를 낮추지 않고 불균일석출을 극대화하면서 불가피하게 생성되는 Si 분말 폐기물을 반응기 외부로 지속적으로 배출하려면 반응가스 유속을 최적화하는 방안도 고려할 필요가 있다[76].

분말생성 문제 이외에 모노실란-FBR 석출공정이 자랑하는 고온 벽면가열 방식, 즉, 반응기벽면의 냉각에 따른 막대한 열손실을 유발하는 벽면냉각 개념의 Siemens 공법과는 반대로 반응기 벽면을 가장 높은 온도로 가열함으로써 반응기 외부로의 열손실을 최소화할 수 있다는 FBR 개념[77-80]은 반응관(또는 라이너) 내벽면에서의 과다한 Si 석출 및 분말누적으로 반응기의 안정적이고 연속적인 운전을 기본적으로 위협하는 속성을 지닌다.

이와 같은 문제 이외에도 모노실란의 높은 위험성으로 인해 석출반응기 내부에서 반응관의 씰링문제와 추가적인 보호관(shroud) 설치 등의 문제[80]로 반응기의 설계, 재질선정, 제작, 및 운전에 제약요인이 많다. 모노실란 석출용 반응관 재질의 선정에 있어서는 철저한 가스기밀 조건이 요구됨에도 불구하고 불순물 오염방지와 씰링을 동시에 만족시키는 비탄소계 재질이 여의치 못하다[81]. 특히, 반응관 벽의 직접적인 저항가열을 실시하지 못하고 반응관을 에워싸는 보호관 외벽 가열[80]이나 반응관(탄소재)/수용체(탄소재)/단열재/고주파발생설비와 같은 복잡한 구조에 추가하여 값비싼 유도가열을 활용해야 하는 문제가 발생하는 사례도 있다[79].

3-4-3. 입자형 SoG-Si 제품 비교

TCS-FBR에 의해 제조되는 Si 입자들의 경우에는 기공이 없고 표면도 치밀하여 SoG-Si의 활용 측면에서 제약 요소가 없지만, 모노실란-FBR 석출법으로 제조되는 poly-Si 제품입자는 결정구조 면에서 문제가 많다[11, 13, 54]. Fig. 10은 모노실란을 원료로 제조된 poly-Si 입자 표면에 국내에서 개발된 TCS-FBR을 통해 Si 층을 형성시켜 입자 단면을 통해 결정구조를 비교한 사진이다. 여기서 드러나는 바와 같이 결정조직이 아주 치밀한 TCS 석출부와는 달리 모노실란 석출부에는 1~5 μm 크기의 수많은 기공이 3차원적으로 발달해 있어 불순물 성분이 체류하거나 흡착할 수 있는 수많은 공간과 면적이 제공된다. 이는 모노실란 석출반응 속성에 따른 당연한 결과인데, Si 입자제품을 잘 못 취급하는 경우에 불순물 오염의 가능성이 높은 문제가 있으며 석출반응과정에 생성되는 수소가 넓은 입자표면에 잔류하는 양이 상당하여 잉곳 제조과정에 과다한 기포생성 문제를 지니고 있다. 잔류 수소를 줄이기 위해 석출반응기에서 제조되는 입자제품을 1,000 ºC 이상에서 추가적으로 열처리하는 기술이 활용될 수 있는 것으로 알려져 있지만[75] SoG-Si의 경

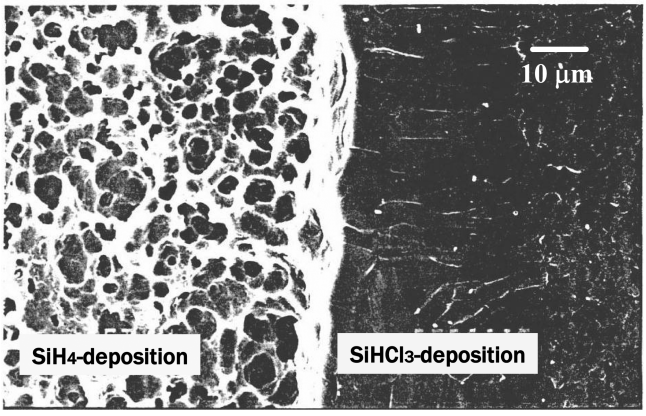

Fig. 10. Differences in internal morphology according to silane compounds for silicon deposition.

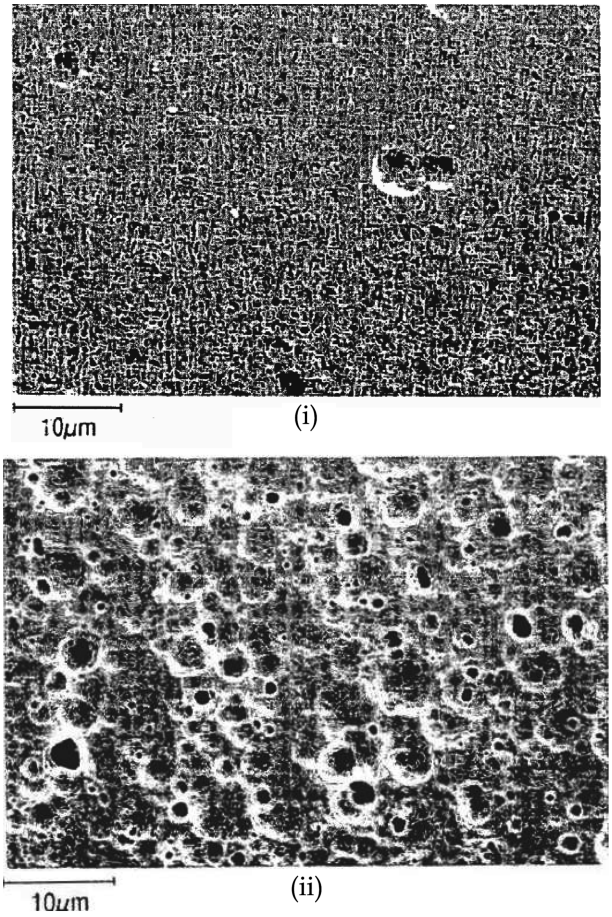

Fig. 11. Comparison of surface morphologies between (i) TCS-based and (ii) monosilane-based poly-Si granules[54].

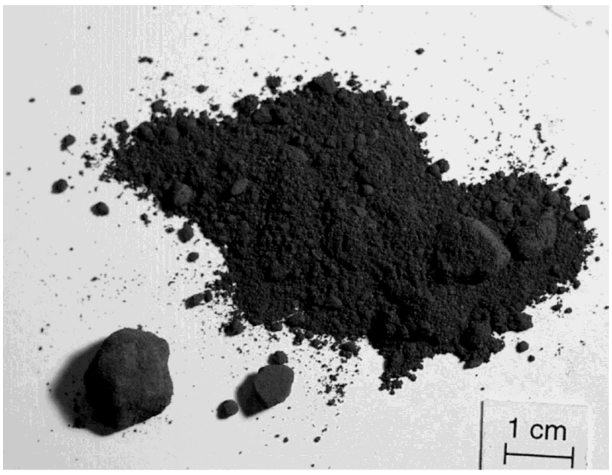

Fig. 12. Silicon powder produced by SiH_4 pyrolysis [Mueller, 2005 Barcelona].

우에 대해서는 적용 필요성 여부가 분명하지 못하다. 실란원료에 따른 결정조직상의 차이는 입자 표면에서도 그대로 드러나는데, Fig. 11에 비교된 바와 같이 TCS 석출부와는 달리 모노실란 석출부 표면에는 단면 구조와 마찬가지로 수많은 기공들이 존재하며 표면의 요철도 아주 심하여 Si 입자와 접촉하는 벽면 재료 선택에 제약이 많다.

모노실란의 반응특성에 보다 충실하여 유동층반응기 대신 공간반응기를 사용하는 JSSi사의 석출생성물은 Fig. 12와 같이 모두 Si 분말이다. 이 분말은 Si 잉곳/블럭/리본의 제조에 곧바로 사용할 수 없기 때문에 0.05~0.5 g/cc 밀도의 성형체가 되도록 추가로 가공하여 SoG-Si 제품으로 판매하는 것이 필요하다[82]. 이와 같이 모노실란을 이용한 Si 분말 또는 입자의 제조에 있어서 분말생성 방지 또는 분말의 고밀도 성형에 관한 추가적인 기술개발이 시급하다.

4. SoG-Si 제조를 위한 여타기술 개발

앞에서 설명한 실란원료 합성 및 Si 석출에 의한 poly-Si 제조 경로와는 달리, 보다 값싼 SoG-Si 제조를 가능하게 하는 다양한 기술개발이 최근 보다 가속화되고 있다. 고순도의 Si를 제조하는 화학적 경로에 관해서는 오래 전부터 많은 연구가 이루어져 왔다[14, 16, 83]. 이 가운데에서 쉽게 구할 수 있는 Si 화합물의 환원(Table 2의 반응 -R1~R5 참조)을 통한 Si 제조기술의 개발은 현재까지도 진행 중이다. 특히, SiO_2는 지표면 상에서 가장 풍부한 물질인데 $SiO_2+C \rightarrow Si+CO/CO_2$ 반응은 MG-Si의 제조를 위해 오래 전부터 사용되어 오고 있지만, 원료인 SiO_2 및 C의 순도가 아주 높으면 얻어지는 Si 순도도 높을 것이라는 점에 착안한 이 경로도 방향성고형화와 같은 Si 정련과정을 추가로 거쳐야 SoG-Si가 겨우 얻어질 수 있는 것으로 알려져 있고[14, 84, 85] 상업화는 아직 이루어지지 못했다. $SiO_2+2C+2Cl_2 \rightarrow STC+2CO$ 반응으로 STC를 제조한 다음 (i) Zn 환원을 통한 Si 제조, (ii) MG-Si 및 H_2와 함께 고온 고압반응으로 TCS를 제조한 다음 이를 이용한 Si 제조, (iii) MG-Si와의 반응으로 Si_2Cl_6 중간체를 제조한 다음 Si로 분해하는 등의 경로를 거쳐 고순도 Si를 SiO_2로부터 제조하는 기초연구도 수행된 바 있다[64].

한편, MG-Si를 정련 또는 고순도화(upgrading)한 UMG-Si을 제조한 다음 품질을 더욱 높여 SoG-Si로 사용하고자 하는 경로(Fig. 2 참조)는 까다로운 실란원료-석출의 poly-Si 제조경로보다 단순하며 경제적일 것으로 여겨져 1970년대 이후 전 세계적으로 꾸준히 연구되어 왔는데, 품질 면에서는 실란원료가스의 분자수준 정제와 석출반응을 통해 제조되는 poly-Si에 비해 뒤떨어질 수밖에 없는 한계를 지니고 있다[6, 8, 14]. 만약 순도향상을 위한 화학적, 물리적 정제공정을 충분히 추가하는 경우 UMG-Si 경로로도 SoG-Si 수준에 도달할 수 있음이 확인된 사례는 많이 있어 상용화의 가능성이 있다[6]. 세계적인 MG-Si 제조업체인 노르웨이 Elkem사는 오랫동안 개발해 온 기술을 토대로 UMG-Si 제조 공장을 건설 중에 있어 2008년부터 생산될 제품의 품질이 SoG-Si에 충분할지 여부에 관심이 모아지고 있다[86]. 한편 미국의 Corning사에서는 2006년부터 MG-Si의 고품질화를 통해 EG-Si에 섞어 태양전지 기판제조에 사용할 수 있는 UMG-Si 제품을 생산 중에 있다[87].

이 밖에 MG-Si+EtOH 반응으로 제조되는 $SiH(OC_2H_5)_3$의 촉매 불균일화반응에 기초한 alkoxysilane 공정을 통한 SiH_4 제조공정 개발[4]도 SiH_4-FBR 석출법 활용이 확대되면서 가속화되고 있는데 상업적 이용 가능성 여부는 아직 불명하다.

5. 전 망

태양전지용 poly-Si 제조공정의 선택은 결국 태양전지 효율과 관련된 품질과 Si 기판 가격과 관련된 경쟁력의 비교를 통해 이루어질 수밖에 없다. 고순도의 품질과 관련해서는 실란원료가스의 분자수준 정제가 앞으로도 기술적 우위를 유지할 것으로 예상되며, 정제공정과 관련된 신개념 기술 및 소재의 개발이 끊임없이 계속될 것으로 기대된다. 비록 TCS 또는 모노실란이 아닌 제3의 Si 석출원료(전구체)가 새로운 반응경로를 통해 수월하게 합성될 수 있다 하여도 이 원료의 고순도 정제 가능성은 반드시 사전에 검증되어야 할 것이다. 본 총설에서 설명한 바와 같이 SoG-Si와 관련해서 현재까지 개발된 기술 가운데에서는 EG-Si 제조에 사용되어온 실란원료에 바탕을 둔 Si 석출기술이 품질대비 제조원가 면에서 가장 뛰어나다 할 수 있다. 그러나 태양광발전 보급의 급증에 따라 poly-Si 품귀 및 가격폭등이 심화되면서 비로소 SoG-Si 제조기술에 대한 관심이 고조되기 시작하고 있는 바, 향후 새로운 경쟁기술의 등장 가능성도 배제할 수는 없다. 그러나 새로운 개념의 SoG-Si 제조경로가 가시화되어 활용될 때까지는 에너지소모가 많고 생산성에 제약이 있는 Siemens 석출법에 비하여 실란원료의 FBR 석출법에 의한 입자형 poly-Si 제조가 향후 추가적인 기술개발의 핵심인 점은 분명하다. 특히, Si 기판제조에 있어서, 종래의 뱃치식 잉곳제조 및 슬라이싱 과정을 대체하여 리본성장법, EFG 법, 전자기연속 캐스팅, 후박형법 등과 같이 생산성이 높은 (반)연속 기판제조공정 방식이 보다 더 일반화된다면 입자형 poly-Si 제품 고유의 활용 범위가 점차 더 확대될 전망이다.

poly-Si 같이 에너지 문제와 관련된 핵심원료의 경제적 대량생산 분야에는 종래의 화학공학 요소기술들이 총망라되어야 하고 단위공정 별 신기술 개발도 광범위하게 요구된다. 다만 종래의 일반 화학제품과는 달리 순도가 아주 높은 물질을 값싸게 대량생산해야 한다는 새로운 과제는 미시적 또는 분자수준의 새로운 관점을 가지고 기술개발에 접근해야 하는 부담도 있지만, 최근의 첨단 반도체공정의 발전에 기여한 요소기술들을 제대로 활용한다면 기술적 장벽이 무난히 극복될 수 있을 것이다. 최근 중국, 한국, 러시아, 프랑스, 독일, 일본 등 많은 신규업체들이 poly-Si 공장건설 및 증설을 경쟁적으로 도모하고 있는데 제한된 기술자문 및 설비공급업체에 의존해야하는 이들 업체들은 기존 메이저들 각자 고유의 FBR 석출법보다 경쟁력이 뒤떨어진 TCS-Siemens 법에 의존할 수밖에 없어 기본적으로 투자비 및 제조원가 면에서 불리하다. 만약 현재의 SoG-Si 공급자중심의 시장 환경이 급변하여 치열한 가격경쟁 단계로 진입한다면 태양전지용 poly-Si 제조업체들 사이의 사활을 건 치열한 기술경쟁이 불가피하게 전개될 것이다.

감 사

본 기술을 개발 과정에 있어서 발생 가능한 현상의 해석이나 여러 가지 문제의 해결수단을 마련함에 있어서 원동력이 된 분자수준의 관점과 해석이 습관화되도록 이끌어 주신 정인재 교수님께 감사드립니다. 그리고, 본 연구는 산업자원부 신재생에너지기술개발사업(2006-N-PV12-P-02)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Rogol, M., *SOLA ANNUAL 2007-Big Things in a Small Package*, Photon Consulting, Solar Verlag GmbH(2007).
2. Jaeger-Waldau, A., "PV Status Report 2006: Research, Solar Cell Production and Market Implementation of Photovoltaics," EUR-22346 EN, European Commission, DG Joint Research Center, August(2006).
3. Mueller, A., Ghosh, M., Sonnenshein, R. and Woditsch, P., "Silicon for Photovoltaic Application," *Materials Science and Engineering B*, **134**, 257-261(2006).
4. Tsuo, Y. S., Gee, J. M., Menna, P., Strebkov, D. S., Pinov, A. and Zadde, V., "Environmentally Benign Solar Cell Manufacturing," the *2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Wien, Austria, July 6-10(1998).
5. Rull, G., "Issues and Opportunities for the PV Industry," Micronews, 61, 4-6, September(2007).
6. Flynn, H. and Bradford, T., *POLYSILICON-Supply, Demand and Implications for the PV Industry*, Prometheus Institute fir Sustainable Development(2006).
7. PV TEAM-Report (Abstract): PhotoVoltaic Technologies, Equipments, Applications & Materials,Yole Developpment (2007) http://www.yole.fr/pagesAn/products/Report_sample/pv.pdf.
8. Ceccaroli, B. and Lohne, O., "Solar Grade Silicon Feedstock," in Luque, A. and Hegedus, S. (Eds), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 154-204(2003).
9. Rogol, M., "Silicon and the Solar Sector: Outlook through 2010," 3rd Solar Silicon Conference, Apr. 3, Munich(2006).
10. Tremblay, J.-F., "Solar Market Powers Silicon," *Chemical & Engineering News*, **84**(40), 30-34(2006).
11. Kuramoto, M., "Development History of Granular Polycrystalline Silicon and Problems in Their Use," *Chem. Eng*. (Japan), **55**(11), 86-867(1991).
12. Fath, P. and Mozer, A., "Design Criteria for PolySilicon Factories," 3rd Solar Silicon Conference, Apr. 3, Munich(2006).
13. Kim, H. Y., "Technology for Preparing Semiconductor-grade Polycrystalline Silicon," *Chem. Ind. & Tech*. (Kor.), **14**(1), 50-58 (1996).
14. Gribov, B. G. and Zinov'ev, K. V., "Preparation of High-Purity Silicon for Solar Cells," *Inorganic Materials*, **39**(7) 653-662(2003).
15. Woditsch, P., "A Bright Futire: Why Crystalline Silicon Will Continue to Deliver," *PV-Industrieforum 2006*, June 21(2006)[http://www.renewable-energy-world.com/articles/article_display.cfm?ARTICLE_ID=273237&p=121].
16. O'Mara, W. C., Herring, R. B. and Hunt, L. P.(Eds), *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, Noyes Publications, NJ, USA(1990).
17. Araki, I., Yamamoto, T., Tokuda, Y. and Momose, H., "Comparison among Several Suppliers of Metallurgical Silicon," 197-200, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G. and Tuset, J. Kr. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, June 17-21(2002).
18. Andersen, G. J., Hoel, J.-O., Roe, T., Oye, H. A. and Rong, H. M., "Influence of Manganese in the Production of Trichlorosilane," 163-176, in Oye, H. A., Holas, A. and Nygaard, L. (Eds), Silicon for the Chemical Industry VII, MS Trollfyord, Tromso-Bergen, Norway, Sept. 21-24(2004).
19. Andersen, G. J., Hoel, J.-O., Rong, H. M. and Roe, T., "Method for Production of Trichlorosilane and Silicon for Use in the Production of Trichlorosilane," WO 2007/035108 A1(2007).
20. Kuerschner, U., Paetzold, U., Hesse, K. and Lieske, H., "Studies on Trichlorosilane Synthesis," 177-188, in Oye, H. A., Holas, A. and Nygaard, L. (Eds), Silicon for the Chemical Industry VII, MS Trollfyord, Tromso-Bergen, Norway, Sept. 21-24(2004).
21. Kotzsch, H.-J. and Vahlensieck, H.-J., "Process for the Hydrochlorination of Elemental Silicon," US Patent No. 4,044,109(1977).
22. Sakata, K. and Hirota, K., "Process for Producing Trichlorosilane," US Patent No. 5,871,705(1999).
23. Wineland, J. D., "Silicon Crusher Dust Explosion Hazards," 183-189, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G. and Tuset, J. Kr. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, June 17-21(2002).
24. Barker, Jr., T. H., "Process for Preparing Chlorosilanes from Silicon and Hydrogen Chloride Using an Oxygen Promoter," US Patent No. 4,585,643(1986).
25. Gansauge, J., Muschi, J. and Freudlsperger, H., "Fluidized Bed Reactor," US Patent No. 4,176,710(1979).
26. Noda, S., Tanabe, K., Yahiro, T., Osawa, T. and Komiyama, H., "Reaction of Si with HCl to Form Chlorosilanes," *J. Electrochem. Soc*., **151**(6), C399-C404(2004).
27. Ruff, K., "Method for Increasing the Yield of Trichlorosilane in the Fluidized-bed Hydrochlorination of Silicon," US Patent No. 5,063,040(1991).
28. Braunsperger, J., Lang, W. and Zainer, T., "Process for the Manufacture of Trichlorosilane and Silicon Tetrachloride," US Patent No. 4,130,632(1978).
29. Blocher, Jr., J. M. and Browning, M. F., "Process for Silicon and Trichlorosilane Production," US Patent No. 4,117,094(1978).
30. Kroupa, M. G., "High Boiling Residue Recovery Process for the Synthesis of Trichlorosilane," 201-208, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G. and Tuset, J. Kr. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, June 17-21(2002).
31. Union Carbide Corp., "Low Cost Solar Array Project-Feasibility of the Silane Process for Producing Semiconductor-Grade Silicon," JPL contract No. 954334, Final Report, June(1979).
32. Mui, J. Y. P. and Seyferth, D., "Investigation of the Hydrogenation of SiCl4," JPL Contract No. 955 382, Final Report, April 15 (1981).
33. Block(1), H.-D., Mleczko, L., Leimkuehler, H.-J., Weber, R., Werner, K., Schwanke, D., Schaefer, J.-P. and Wagner, G., "Method for Production of High Purity Silicon," US Patent No. 6,887,448 (2005).
34. Block(2), H.-D., Leimkuehler, H.-J., Mueller, D., Schaefer, J.-P. and Ronge, G., "Method and System for Producing Silane," US Patent No. 6,905,576(2005).
35. Sundermeyer, W., "Monosilane and Methylsilanes-A New Titanium Mediated Synthesis for (Periodical) Evergreens," 265-270, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G., and Tuset, J. K. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry V*, Tromsoe, Norway, May 29-June 2(2000).
36. Padovani, F. A., Miller, M. B., Moore, J. A., Fowler, J. H., June, M. N., Mattews, J. D., Morton, T. R., Stotko, N. A. and Palmer, L. B., "Process of Refining Impure Silicon to Produce Purified

Electronic Grade Silicon," US Patent No. 4,092,446(1978).
37. Weigert, W., "Process for the Production of Chlorosilanes," US Patent No. 4,165,363(1979), 4,217,334(1980).
38. Roever, I., Acker, J., Bohmhammel, K., Roewer, G., Hesse, K. and Paetzold, U., "The Catalytic Hydrogenation of Chlorosilanes-the Crucial Point of Production of Electronic-grade Silicon," 209-224, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G. and Tuset, J. Kr. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, June 17-21(2002).
39. Roewer, G., Paetzold, U. and Walter, H., "Catalytic Hydrodehalogenation of Halogen-containing Compounds of Group IV Elements," US Patent No. 5,716,590(1998).
40. Sarma, K. R. and Rice, Jr., M. J., "High Pressure Plasma Hydrogenation of Silicon Tetrachloride," US Patent No. 4,309,259(1982).
41. Ingle, W. M., Preffley, M. S. and Setty, H. S. N., "Trichlorosilane Production Process," US Patent No.4,526,769(1985).
42. Hamster, H. and Koeppl, F., "Device for Treating Gases at High Temperatures," US Patent No. 4,536,642(1985).
43. Griesshammer, R., Koeppl, F., Lang, W., Muehlhofer, E. and Schwab, M., "Process for Processing Waste Gases Resulting During the Production of Silicon," US Patent No. 4,515,762(1985).
44. Bakay, C. J., "Process for Making Silane," US Patent No. 3,968,199(1976).
45. Litteral, C. J., "Disproportionation of Chlorosilane," US Patent No. 4,113,845(1978).
46. Breneman, W. C., "High Purity Silane and Silicon Production," US Patent No. 4,676,967(1987).
47. Jung, I. N., Cho K. D., Lim, J. C. and Yoo, B.-R., "Hydrogenation Catalyst and Methods for Its Preparation and Use to Convert Silicon Tetrachloride to Chlorosilane and Silane," US Patent No. 4,701,430(1987).
48. Block, H.-D., Mleczko, L., Bulan, A., Weber, R., Buchholz, S. and Sill, T., "Method for Producing Silane," US Patent No. 6,852,301(2005).
49. Keck, D. W., Nagai, K., Yatsurugi, Y., Morihara, H. and Izawa, J., "Production of High-purity Polycrystalline Silicon Rod for Semiconductor Applications," US Patent Nos. 5,382,419 and 5,478,396(1995) and 5,545,387(1996).
50. Weidhaus, D. and Hayduk, A., "Radiation-Heated Fluidized-bed Reactor," US Patent No. 7,029,632(2006).
51. Wacker Chemie AG FACT BOOK 2007, Investor Relations, July(2007).
52. Solarbuzz News, "Wacker Builds Granular Solar Polysilicon Plant," July 16(2007); http://www.solarbuzz.com/News/NewsEUMA175.htm.
53. Weidhaus, D., Schindlbeck, E. and Hesse, K., "Trichlorosilane Based Silicon Feedstock for the Photovoltaic Industry," 189-200, in Oye, H. A., Holas, A. and Nygaard, L. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry VII*, MS Trollfyord, Tromso-Bergen, Norway, Sept. 21-24(2004).
54. Weidhaus, D., Crossmann, I. and Schreieder, F., "Dust-Free and Pore-Free, High-Purity Granulated Polysilicon," US Patent Application Publication No. 0135986(2005).
55. Weidhaus, D., Schindlbeck, E., Hesse, K. and Domberger, E., "Pilot Production of Granular Polysilicon from Trichlorosilane Using a Fluidized Bed-Type Reactor," 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings 623-626, June 6-10, Barcelona, Spain(2005).
56. Kim, H. Y., "Process for Preparing Polysilicon Using Exothermic Reaction," US Patent No. 6,395,248(2002).
57. Kim, H. Y. and Park, Y.-K., "Method and Apparatus for Preparing Polysilicon Granules," US Patent No. 6,541,377(2003).
58. Kim, H. Y., Yoon, K. K., Park, Y. K. and Choi, W. C., "Method for Preparing Polycrystalline Silicon Using Fluidized Bed Reactor," Korea Patent 10-0961284(2007).
59. Kim, H. Y., Yoon, K. K., Park, Y. K. and Choi, W. C., "High-Pressure Fluidized Bed Reactor for Preparing Polycrystalline Silicon," Korea Patent 10-0756310(2007).
60. Kim, H. Y., Yoon, K. K., Park, Y. K., Choi, W. C. and Kim, H. K., "Process Development for Continual Preparation of Silicon Feedstock for Solar Cells," Proceedings, 256-263, GreenSarang Workshop, COEX, Seoul, Oct. 5, 2007.
61. Age, S., "Manufacturing High Purity/low Chlorine Content Silicon by Feeding Chlorosilane into a Fluidized Bed of Silicon Particles," US Patent 5,077,028(1991).
62. Schreieder, F. and Kim, H. Y., "Process for Preparing Highly Pure Silicon Granules," US Patent 6,007,869(1999).
63. Hunt, L. P. and Sirtl, E., "A Through Thermodynamic Evaluation of the Silicon-Hydrogen-Chlorine System," *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. & Tech.*, **119**(12), 1741-1745(1972).
64. Lund, C. P., Zhang, W., Jennings, P. J. and Singh, P., "Production of Lower-Cost Solar Cells from Silica," 249-263, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G., and Tuset, J. K. (Eds), Silicon for the Chemical Industry V, Tromsoe, Norway, May 29-June 2(2000).
65. REC Group, "Analyst Silicon Field Trip," March 28(2007).
66. Block, H.-D. and Wagner, G., "Technical Progress on the Bayer Route to Low Cost Solar Grade Silicon," 271-280, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G., and Tuset, J. K. (Eds), Silicon for the Chemical Industry V, Tromsoe, Norway, May 29-June 2(2000).
67. DeLuca, J. P., "Closed Loop Process for Producing Polycrystalline Silicon and Fumed Silica," US Patent No. 5,910,295(1999).
68. Hsu, G., Hogle, R., Rohatgi, N. and Morrison, A., "Fines in Fluidized Bed Silane Pyrolysis," *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. & Tech.*, **131**(3), 660-663(1984).
69. Farrow, R. F. C., "The Kinetic of Silicon Deposition on Silicon by Pyrolysis of Silane," *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. & Tech.*, **121**(7), 899-907(1974).
70. Iya, S. K., Flagella, R. N. and DiPaolo, F. S., "Heterogeneous Decomposition of Silane in a Fixed Bed Reactor," *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Sci. & Tech.*, **129**(7), 1531-1535(1982).
71. Caussat, B., Hemati, M. and Couderc, J. P., "Local Modeling of Mass Transfer with Chemical Vapor Deposition in a Gas-solid Fluidized Bed: Application to the Chemical Vapor Deposition of Silicon from Silane," *Powder Technology*, **101**, 43-44(1999).
72. Caussat, B., Hemati, M. and Couderc, J. P., "Silicon Deposition from Silane or Disilane in a Fluidized Bed-Part I: Experimental Study," *Chem. Eng. Sci.*, **50**(22), 3615-3624(1995).
73. Caussat, B., Hemati, M. and Couderc, J. P., "Silicon Deposition from Silane or Disilane in a Fluidized Bed-Part II: Theoretical Analysis and Modeling," *Chem. Eng. Sci.*, **50**(22), 3625-3635(1995).
74. Kouadri-Mostefa, S., Serp., P., Hemati, M. and Caussat, B., "Silicon Chemical Deposition(CVD) on Microporous Powder in a Fluidized Bed," *Powder Technology*, **120**, 82-87(2001).

75. Allen, R. H. and Boone, J. E., "Process for Preparing Polysilicon with Diminished Hydrogen Content by Using a Fluidized Bed with a Two-step Heating Process," US Patent No. 5,242,671 (1993); and "Process for Preparing Polysilicon with Diminished Hydrogen Content by Using a Two-step Heating Process," US Patent No. 5,326,547(1994).
76. Flagella, R. N., "Fluidized Bed for Production of Polycrystalline Silicon," US Patent No. 5,139,762(1992).
77. Flagella, R. N., "Fluidized Bed with Heated Liners and a Method for Its Use," US Patent No. 4,906,441(1990).
78. Gautreaux, M. F., Lawrence, Jr., W. W., Daniels, G. A. and Hughmark, G. A., "Chemical Vapor Deposition Reactor and Process," US Patent No. 4,981,102(1991).
79. Clary, D. W. and Wikman, A. O., "Device for the Magnetic Inductive Heating of Vessels," US Patent No. 5,260,538(1993).
80. Lord, S. M. and Milligan, R. J., "Method for Silicon Deposition," US Patent No. 5,798,137(1998); "Silicon Deposition Reactor Apparatus," US Patent No. 5,810,934(1998).
81. Koenig, T., Pfaffelhuber, M., Herold, H., Holdenried, G. and Mleczko, L., "Method for Producing Highly-Pure Granular Silicon," US Patent No. 6,849,244(2005).
82. Mueller, A., Sonnenschein, R., Sill, T., Goelz, A. and Adler, P., "New Process for Cost Effective Solar Grade Silicon from Silane," 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Proceedings 623-626, June 6-10, Barcelona, Spain(2005).
83. Runyan, W. R., *Silicon Semiconductor Technology*, 6-15, McGraw-Hill Book Co., N.Y.(1965).
84. Geerligs, B., "Direct Carbothermal Reduction to Low-cost Solar Grade Silicon," *3rd Solar Silicon Conference*, Munich, April 3 (2006).
85. Nepomnyaschikh, A. I., Fedosenko, V. A., Eremin, V. P. and Krasin, B. A., "Low Cost Multicrystalline Silicon for Solar Cells," 17-21, in Oye, H. A., Rong, H. M., Nygaard, L., Schussler, G. and Tuset, J. Kr. (Eds), *Silicon for the Chemical Industry VI*, Loen, Norway, June 17-21(2002).
86. Dehloff, C., "Update on Elkem's Solar-Grade Silicon Development-the Metallurgical Route," *3rd Solar Silicon Conference*, Munich, April 3(2006).
87. Dow Corning Product Highlight, "A Breakthrough in Silicon Feedstock: Dow Corning PV 1101 SoG Silicon," http://www.dowcorning.com/content/solar/solarmetal/default.asp.