

냉각체 회전법에 의한 고순도 알루미늄 및 규소의 응고 및 정련에 관한 연구

김 욱, 이 종 기, 백 흥 구, 윤 우 영*

A Study on the Solidification and Purification of High Purity Aluminium and Silicon by Stirring Method

Wook Kim, Jong-Ki Lee, Hong-Koo Baik, Woo-Young Yoon*

Abstract

The Purification mechanism of high purity aluminum was studied through the variation of stirring speed and coolant flow rate in the stirring method.

In the stirring method the degree of purification was changed as the following factors; the variation of diffusion boundary layer thickness the variation of growth rate and the solute concentration of the residual melt.

The concentration of Fe and Si was decreased as the stirring speed and the radial distance increased. In a high stirring speed of 2000rpm with unidirectional stirring mode, the uniformity of solutes was obtained.

On the other hand, the purification of Si was done by the combinations of stirring method, fractional melting and acid leaching. In the case of Si purification, the centrifugal force developed in the melt acted as the significant purification factor. It was possible to obtain the purified 3N grade Si crystal after the complete elimination of residual aluminum by fractional melting and acid leaching.

1. 서론

최근 반도체산업 및 전자산업의 발달에 따라 불순물 함유량이 적은 고순도 금속의 수요가 증가하고 있다. 특히 고순도(99.9-99.99wt%) 및 초고순도(99.999wt% 이상)의 알루미늄은 물리적 특성이 우수하고 응용분야가 넓어 사용량이 급증하고 있다. 고순도 알루미늄의 대부분은 전해콘덴서용 박판으로 이용되고 있으며 고압전해콘덴서용 소재의 경우 Fe와 Si의 함량에 대한 규제가 매우 엄격하다¹⁾. 또한, 초고순도 알루미늄은 주로 진공 증착용 반도체 소재와 본딩 와이어(bonding wire)용 소재로 이용되고 있으며 소프트 에러(soft error)를 유발하는 U와 Th의 함량을 1~

5ppb. 이하로 규제하고 있다^{2,3)}.

현재까지 개발된 고순도 알루미늄의 제조방법으로는 freeze purification법⁴⁾, 3층전해법⁵⁻⁸⁾ 및 본 실험의 내용인 냉각체 회전법⁹⁻¹²⁾ 등이 있으며, 초고순도 알루미늄의 제조방법으로는 대역정제법(zone refining)¹³⁻¹⁵⁾과 Fractional solidification 법¹⁶⁻¹⁹⁾이 있다. 고순도 알루미늄의 제조방법 중 Freeze purification 법은 일방향 응고시 용탕의 교반에 의해 99.9wt% 순도의 알루미늄을 제조하는 방법이며, 3층전해법은 전기에너지가 풍부한 나라에서 사용되고 있는 방법으로 전해시 불화물의 표준생성 자유에너지와 금속의 이온화 경향의 차이를 이용하여 99.99-99.999wt% 순도의 알루미늄을 제조하는 방법이다. 3층전해법은 균일한 조

연세대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University)

*고려대학교 금속공학과(Department of Metallurgical Engineering, Korea University)

성을 얻을 수 있는 반면 조업이 복잡하고 전력소모가 많은 단점이 있다. 냉각체 회전법은 알루미늄 용탕내에 회전냉각체를 잠입시켜 응고진행시 회전에 의해서 발생하는 교반효과를 통해 정련의 효과를 얻는 방법으로서, 기존의 고순도 알루미늄 제조방법에 비하여 설비비가 싸며, 생산속도가 큰 장점이 있는 반면, 성분의 균일성이 떨어지는 단점이 있다.

이상의 고순도 알루미늄 제조 방법 중 3층 전해법을 제외한 모든 방법에서 응고시 일어나는 편석현상을 이용하여 정련효과를 얻고 있으며 3층전해법은 낮은 에너지 효율때문에 일본등의 전기자원이 부족한 나라에서는 그 선호도가 감소하여 고순도 알루미늄의 제조방법은 냉각체 회전법으로 바뀌고 있는 추세이다. 그러나, 냉각체 회전법에서의 정련기구에 관한 체계적인 연구는 전무한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 냉각체 회전법에 의해서 고순도 알루미늄을 제조시 정련 기구를 규명하고자 하였다. 한편, 최근 태양전지용(solar cell grade) 고순도 규소(Si)는 6N 순도의 단결정으로부터 3N~4N 순도의 다결정으로 그 수요경향이 바뀌고 있다. 본 실험에서는 3N~4N 순도 규소를 제조하기 위한 기초실험으로서 고순도 알루미늄 제조에 이용되는 냉각체 회전법과 Fractional melting법에 의하여 기존의 방법에 비하여 보다 경제적인 태양전지용 3N~4N 이상의 순도를 갖는 규소를 제조하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 알루미늄 정련

본 실험에서는 사용된 원소재는 metallic grade 2N(99.8 wt %) 알루미늄이며 그 조성을 Table 1에 나타내었다. 응고시 일어나는 편석현상을 이용하는 본 실험에서는 포정불순물과 공정 불순물의 거동이 다르므로 붕소처리(boron treatment)하여 포정불순물을 제거한 알루미늄과 붕소처리를 행하지 않은 알루미늄을 사용하여 포정 불순물의 거동을 비교하였다. Fig. 1에 본 실험장치의 개략도를 나타내었다. 실험장치는 크게 냉각장치, 냉각체 구동장치, 용해장치의 세부분으로 구성되어 있다. 알루미늄의 용해에 사용된 도가니는 내경 145mm의 막도가니 또는 고순도 흑연도가니를 사용하였으며 냉각체는 외경 25mm,

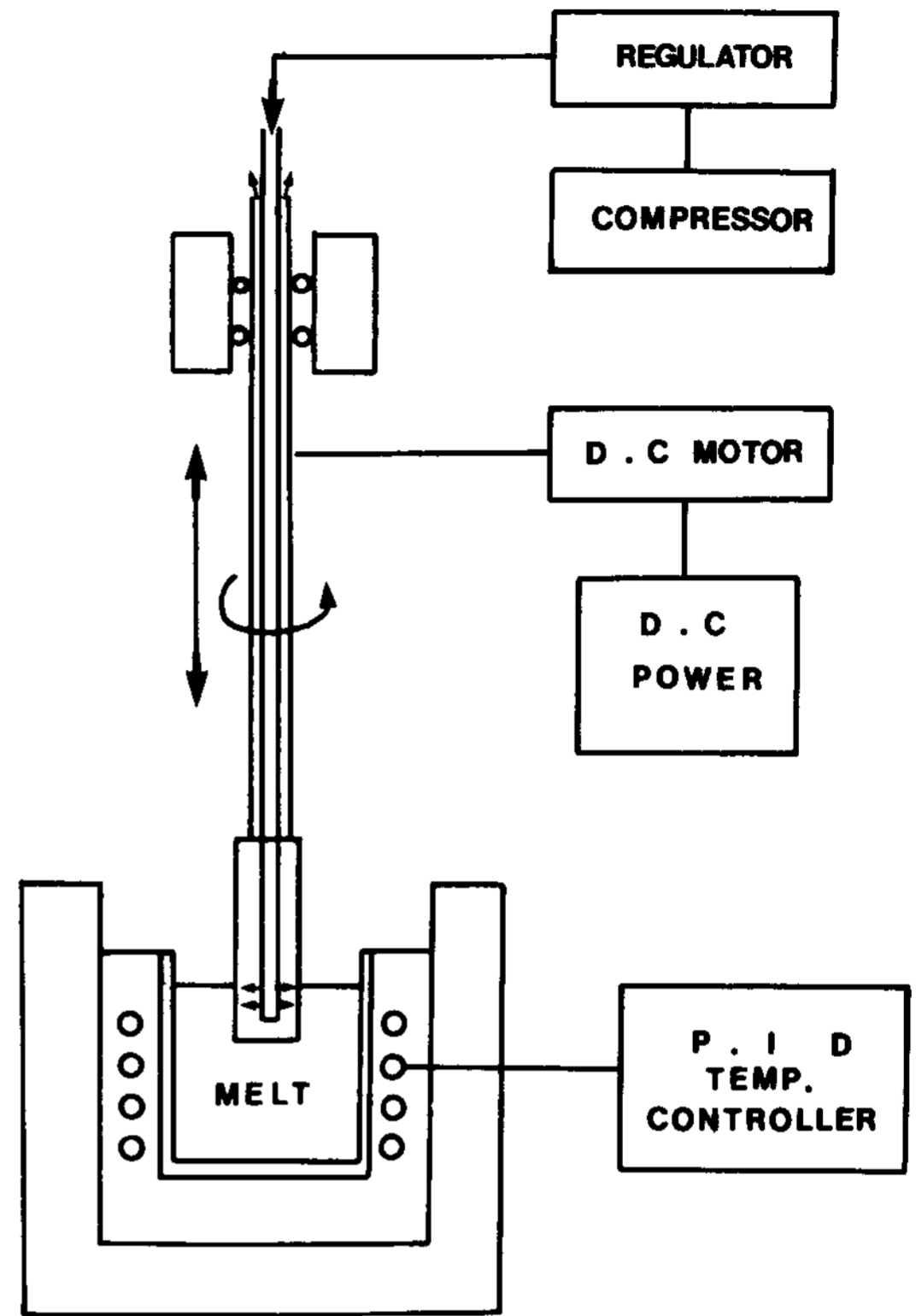


Fig. 1. Schematic representation of experimental apparatus.

내경 20mm, 길이 145mm의 흑연 실린더(graphite cylinder)이며 냉각체와 구동축과의 연결방법은 Taper 나사방식을 택하였다.

원소재는 NaOH 수용액 중에 수 분동안 담그어서 탈지한 후 물로 세척, 건조시킨후 도가니에 장입하였다. 원하는 양의 용탕이 형성된 후 용탕표면의 온도가 670~680°C에 유지되도록 열선의 온도를 조절하였다. 냉각체를 용탕에 장입하기 전에 산화막을 제거하고 냉각체를 회전시키면서 원하는 깊이까지 잠입시킨후 실험을 행하였다. 냉각체의 회전 방법은 정지상태(0rpm.), 일방향회전(unidirectional rotation:500~2000rpm.), 정역회전(alternate rotation:1500rpm.)의 세가지였으며 일정량의 고체가 응고되어 성장하면 구동축을 상승시켜서 시편을 용탕과 분리시켰다. 용탕과 분리된 시편은 냉각체와 붙어있으므로 냉각체를 구동축으로부터 빠른 시간내에 분리하여 시편을 수냉하였다. 성분분석은 실험도중에 발생하는 거센 유동에 의한 윗 부분의 오염, 시편의 용탕 표

면부가 매우 고르지 못한 점을 고려하여 표면으로부터 1cm를 절단하여 제거한후 남은 아래부분의 절단면을 선반가공하여 가공면에 대해서 행하였다. 본 실험에서는 동일시편에 대하여 Emission Spectroscopy, A.A., I.C.P. 및 E.P.M.A.의 네 가지 분석방법에 의한 성분 분석결과가 큰 차이를 나타내지 않았으며 성분분석용 시편의 채취 용이, 분석절차 및 분석결과를 고려하여 Emission Spectroscopy의 방법으로 성분분석을 행하였다. 본 실험에서 사용한 성분분석기기는 Shimadzu emission spectrometer GVM-1012로서 오차의 한계는 1ppm이며 분석점의 크기는 직경 12mm였다.

2.2 규소 정련

규소의 정련 실험은 Al-30 wt % Si모합금을 원소재로 사용하여 냉각체 회전법과 fractional melting을 실시하였다. 냉각체 회전법에서의 실험절차는 알루미늄의 경우와 동일하였으며 용탕 표면부의 온도를 830℃로 유지하였다. 냉각체 회전법으로부터 얻은 시편에 대해서 fractional melting을 실시하였으며 이때, 가열 온도는 1400℃였다. fractional melting에서 사용된 tamper는 직경 50mm의 지르코니아 코팅된 강재 실린더(steel cylinder)이다. Tamping을 거친 후 액상의 Al을 분리하고 시편에 대해서 acid leaching을 행하여 잔류 Al을 제거하였으며 이때 사용된 용액은 HCl:HF:H₂O=13:8.5:78.5 vol %혼합액이었다. 한편, 냉각체 회전법으로부터 얻은 시편에 대해서는 알루미늄정련의 경우와 동일한 시편채취 과정을 거친 후 냉각체 회전속도 및 응고거리에 따른 Al의 양을 측정하였으며 fractional melting을 거쳐 얻어진 모든 시편에 대해

서 EPMA 성분분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알루미늄 정련

3.1.1 응고거리에 따른 불순물의 분포

시편의 응고 진행에 따른 불순물 분포를 조사하기 위하여 반경방향으로의 거리에 따른 성분분석을 행하였다. 2N 알루미늄의 주요 불순물은 Table 1에 나타낸 바와 같이 Fe와 Si이므로 시편 내에서의 Fe와 Si의 거동을 주로 조사하였다. Fig. 2, 3에 냉각체의 회전 속도가 500, 1500, 2000rpm.인 경우 거리에 따른 Fe와 Si의 농도분포를 나타내었다. Fig. 2로부터 회전속도가 500rpm.인 경우, 응고가 진행됨에 따라 Fe의 농도는 감소하였으며 이러한 현상은 회전속도가 1500rpm.의 경우에도 유사하게 나타나고 있다. 그러나 냉각체의 회전속도가 1500rpm.인 경우에는 응고거리가 10mm에 도달했을때 Fe의 농도가 급격히 감소하여 500ppm 이하로 낮아지는 반면 500rpm.의 경우 응고거리가 16mm에 도달해서야 500ppm으로 낮아지고 있다. 즉, 냉각체의 회전속도가 500, 1500rpm.의 두 경우에 있어서 Fe의 농도는 응고의 진행과 함께 감소하고 있으며 500rpm.의 경우가 1500rpm.의 경우에 비해서 전반적으로 높은 Fe농도값을 나타내고 있다. 한편, 냉각체의 회전속도가 2000rpm.의 경우 응고진행에 따른 Fe의 농도가 전자의 두 경우와는 달리 Fe의 농도가 낮으며 거의 균일한 분포를 나타내고 있다. 또한, Fig. 3으로부터 알 수 있듯이 Si의 경우도 Fe와 유사한 거동을 하고 있으나 Fe와 Si의 평형분배계수 값이 각각 0.029, 0.141이므로

Table. 1. Composition of 2N(99.8 wt.%) Al

| Element | Composition (ppm) | | Element | Composition (ppm) | |
|---------|-------------------|---------------|---------|-------------------|---------------|
| | ALCAN* | Boron treated | | ALCAN* | Boron treated |
| Fe | 1436 | 1600-1800 | Zn | 29 | 5 |
| Si | 287 | 435-500 | Sn | 3 | 11 |
| Cu | N.D.+ | 18 | Ti | 52 | 7 |
| Mg | 10 | 12 | Cr | 10 | 11 |
| Mn | 7 | 7 | Zr | N.D. | N.D. |
| Ni | 51 | 51 | V | 140 | 2 |

* as supplied by ALCAN

+ no detection limited

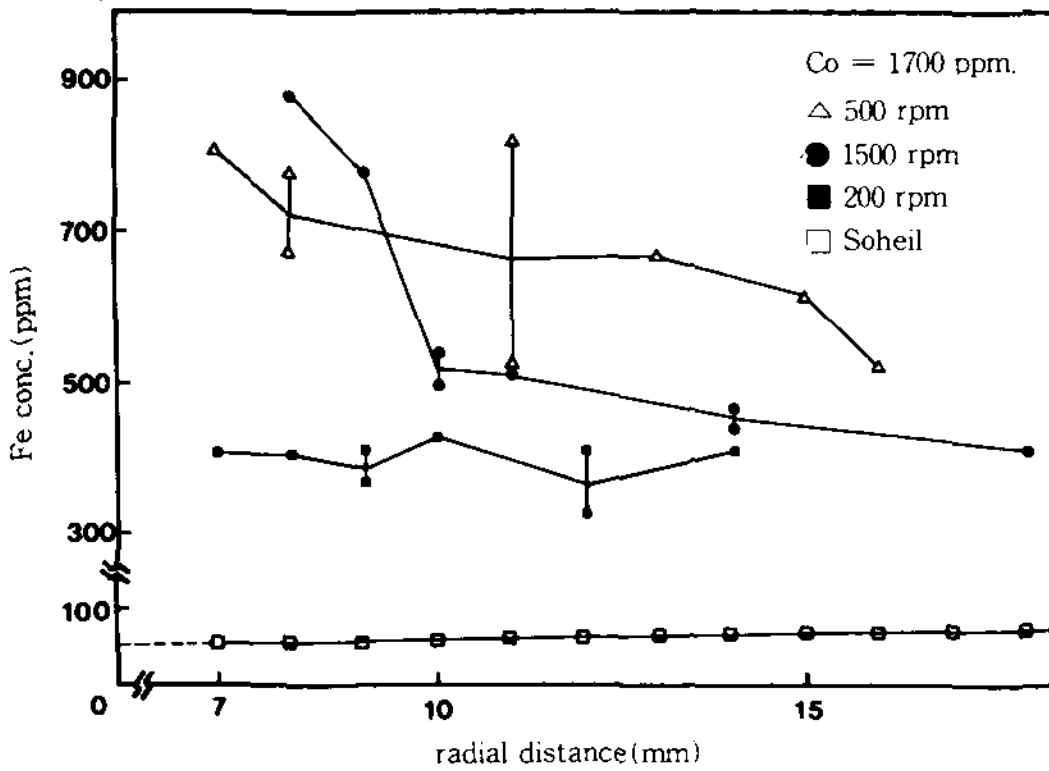


Fig. 2. Distribution of Fe concentration along the radial direction. (unidirectional rotation)

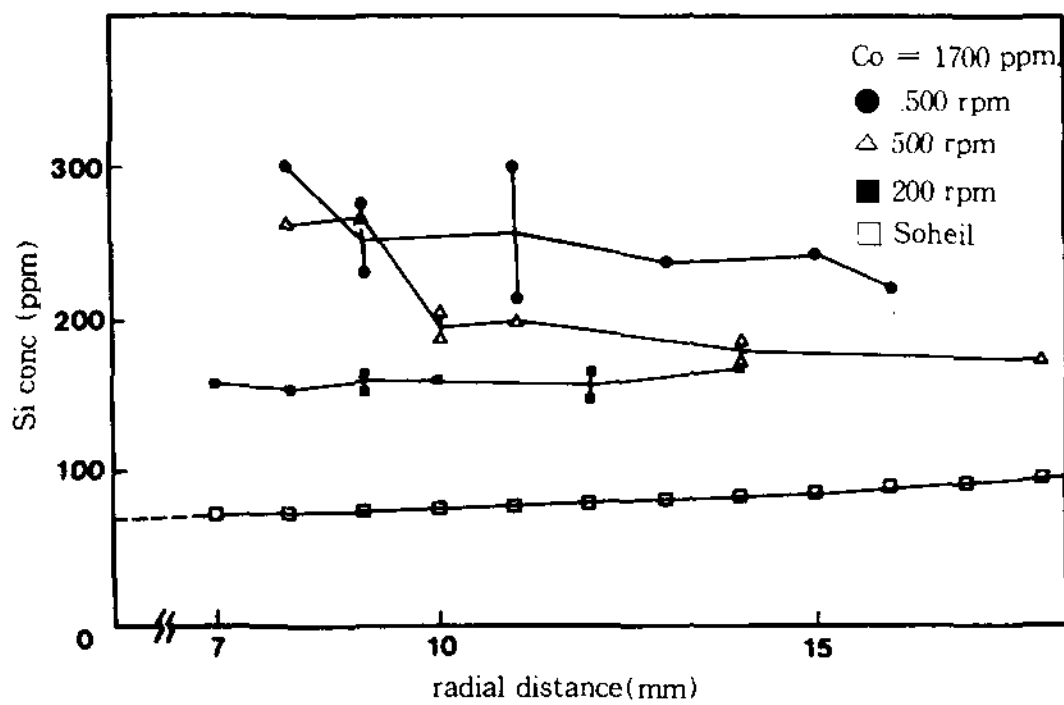


Fig. 3. Distribution of Si concentration along the radial direction. (unidirectional rotation)

Fe에 비해 Si에 대한 정련효과는 작음을 알 수 있다.

앞의 설명된 현상은 평형분배계수가 1보다 작은 경우의 일반적인 일방향 응고와 달리 응고가 진행됨에 따라 용질농도가 감소되었다. 일방향 응고의 경우 응고되는 고체의 분율(fs)과 농도와의 사이에는 Seheil equation, 식(1)이 성립한다.

$$Cs^* = koCo(1 - fs)^{(ko-1)} \quad (1)$$

이때, ko는 평형분배계수($ko = Cs / CL$), Co는 액체내의 용질의 초기 평균 농도, Cs*는 fs에서의 고체내의 용질농도, CL은 액체내의 용질의 평균 농도이다. 식(1)에 의하여 계산된 Fe의 농도를 fs 대신 응고거리에 대하여 Fig. 2와 Fig. 3에 나타

내었다. 식(1)에 의하면 고체의 분율이 증가할수록 용질의 농도는 높아지고 있으며 이것은 평형분배계수가 1보다 작은 경우 응고가 진행함에 따라 방출되는 용질원자에 의해서 잔류 액체의 용질농도가 점점 높아지기 때문이다. 즉, 단면적이 일정한 일방향 응고의 경우 평형분배계수가 상수라면 fs만이 고체내의 용질원자 분포에 영향을 미친다.

그러나, 본 실험의 경우 응고가 진행됨에 따라 고액계면의 면적이 넓어지며 실제의 경우 액체 내부에서의 확산계수는 유한하므로 식(1)은 적용될 수 없다. 고액계면의 전방에 응고와 함께 방출된 용질원자에 의한 확산 경계층(diffusion boundary layer)이 존재하며 이러한 확산경계층(diffusion boundary layer)의 두께는 냉각체의 회전에 의해 형성되는 유동(fluid flow)에 의하여 감소될 수 있을 것이다. 정확한 내부의 유동은 관찰이 불가능하였으나 표면부에 나타난 흐름으로 보아 회전에 의한 vortex를 형성하는 것으로 생각된다.

그러므로 본 실험의 냉각체 회전법에서는 일반적인 일방향응고와는 달리 다음 사항들이 고체내의 용질원자분포에 영향을 미칠것으로 생각된다. 첫째, fs의 증가에 따른 잔류용탕의 용질농도 증가. 둘째, 응고진행시 고체의 회전에 의해서 고액계면의 액체전방에 형성되는 선속도 구배에 의해서 발생하는 shear stress에 의한 확산경계층 두께의 감소. 셋째, 응고 진행에 따른 고액계면의 면적증가와 이에 따른 응고속도의 감소. 넷째, 회전에 의해서 액체내에 작용하는 원심력. 다섯째, 용질원자간의 상호작용(interaction)에 의한 평형분배계수의 변화이다.

위의 다섯가지 사항중 첫째는 정련의 효과에 대해서 負의 작용을, 둘째, 셋째, 넷째사항들은 正의 작용을 할 것이며 다섯째사항은 실험적으로 측정이 불가능하여 그 영향을 정확히 파악할 수 없었으나 일반적으로 고순도 금속의 응고시 용질원자간의 상호작용에 의한 평형분배계수의 변화는 적은 것으로 알려져있다. 회전에 의한 원심력의 효과에 의해서 고체쪽의 용질 원자를 많이 함유하는 액체는 고액계면으로부터 멀어져서 정련에 正의 작용을 할 것으로 보이나 본 실험의 경우 도가니의 크기가 작으므로 회귀 유동(returning flow)에 의해서 다시 고체쪽으로 되돌아오며 또한, 본 실험에서 얻어진 포정원소의 거동으로부터 원심력에 의한 정련의 효과는 매우 미약한 것으로 생

각된다. 포정원소의 거동을 살펴보기 위하여 붕소 처리를 실시하지 않은 알루미늄에 대한 본 실험의 성분분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 알 수 있듯이 포정불순물인 Ti과 V은 붕소처리를 행하지 않은 경우 응고된 시편으로 이동하였으므로 본 실험에서는 액체 내부에서의 원심력에 의한 정련의 효과는 미약한 것으로 판단되어 나머지의 실험에 대해서는 붕소처리를 실시하여 포정불순물을 제거한 알루미늄을 사용하였다. 또한, 용탕내부의 위치에 따른 점성도의 변화효과는 본 실험의 경우 용탕의 교반효과에 의하여 온도구배가 거의 없을 것으로 판단되므로 이에 대한 영향도 배제하였다. 따라서, 본 실험에서의 용질원자의 농도분포에 크게 영향을 미치는 인자는 위에서 서의 첫째, 둘째, 세째이며 이들 각인자의 작용기구는 다음과 같이 설명될 수 있다.

첫째, 응고가 진행됨에 따라 고액계면에서의 고체의 선속도는 $v=r\omega$ 의 식에 따라 증가하고 이에 따라 고액계면의 액체쪽으로의 선속도구배는 커지게 된다. 따라서, 점성도와 반경방향으로의 선속도구배의 곱, $\mu(\partial U/\partial R)$, 으로 정의되는 원주방향으로의 shear stress도 증가한다. 이때, μ 는 액체의 점성도, U는 원주방향으로의 선속도이다. 응고 진행시에 고액계면의 액체쪽에는 확산 경계층이 존재하므로 shear stress의 증가가 응고계면

의 액체 전방에 존재하는 과포화 용탕(solute enriched melt)를 씻어내는 세척효과(washing effect)를 발생시켜 확산 경계층의 두께를 줄일 수 있다면 응고 진행시 고체내부의 용질원자의 농도를 감소시킬 수 있을 것이다. 본 실험에서는 용탕내부의 유동의 속도를 직접 확인하지는 못하였지만 고체와 접촉하고 있는 액체의 운동이 냉각체의 확산속도가 증가함에 따라 매우 활발한 것으로 보아 이러한 세척효과가 매우 크게 작용할 것으로 생각된다.

둘째, 회전 냉각체의 표면으로부터 응고가 진행됨에 따라 응고 계면의 면적은 넓어지게 되며 응고된 고체에 의한 열전달 효율의 감소로 인하여 냉각 매체의 유량이 응고의 과정 동안에 일정함에도 불구하고 반경 방향으로의 응고 속도는 응고가 진행함에 따라 감소하여야 할 것이다. 본 실험에서는 응고 진행시 각 응고거리에 따른 응고 속도를 측정하기 위하여 응고과정을 비디오 카메라(video camera)로 촬영하여 화면상으로 구분되는 고액경계로부터 매분마다의 응고속도를 구하려 하였으나 화면상으로 계면을 구분하기는 불가능하였다. 따라서, 일정시간마다 회전방향을 바꾸어서 회전방향의 변화에 의해서 바뀌게 되는 거시조직(macrostructure)의 변화로부터 매 30초 마다의 평균응고속도를 구하였다. Fig. 4에 냉각체

Table 2. Behavior of peritectic impurities (unidirectional rotation)

| rpm | air flow rats (l/min) | position (cm) | Ti (ppm) | V |
|---------------|-----------------------|---------------|----------|-----|
| ALCAN* | | | 52 | 140 |
| 0 | 100 | 1 | 49 | 135 |
| | | 2 | 51 | 141 |
| | | 3 | 44 | 127 |
| 1000 | 100 | 1 | 195 | 173 |
| | | 2 | 234 | 192 |
| | | 3 | 249 | 211 |
| Boron treated | | | 7 | 2 |
| 1000 | 100 | 1 | N.D.+ | 1 |
| | | 2 | N.D. | 3 |
| | | 3 | 2 | 6 |

* as supplied by ALCAN

+ no detection limited

회전속도 1000, 1500, 2000rpm., 냉각매체유량 65 l/min인 경우의 매 30초당 평균응고속도를 나타내었다. Fig. 4로부터 응고초기에는 급격한 응고속도의 감소를 나타내다가 응고가 진행함에 따라 응고속도의 감소경향은 완만해짐을 확인할 수 있었으며 냉각체의 회전속도에 따른 응고속도는 본 실험범위에서는 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

한편, 일방향응고시의 유효분배계수²⁰⁾(k_{eff})는 식(2)와 같이 정의된다.

$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta / D_L)} \quad (2)$$

k_{eff} 가 작을수록 정련도는 증가하며 식(2)로부터 k_{eff} 는 응고속도, R , 과 확산경계층의 두께, δ , 가 작을수록 감소함을 알 수 있다. 따라서, 본 실험과 같이 응고진행에 따라 고액계면에서의 확산경계층의 감소 및 응고속도의 감소가 발생하는 경우는 유효분배계수가 응고 진행과 함께 작아져서 고체내의 용질원자 농도가 응고거리에 따라 변화할 것이다.

세제, $k_0 < 1$ 인 경우 잔류용탕내부의 용질원자 농도는 응고가 진행될수록 증가한다. 본 실험의 경우 Fe과 Si의 k_0 값은 각각 0.029, 0.141 이므로 응고 진행에 따른 잔류용탕내부의 용질 농도는 증가하며 따라서, 정련의 효과에 대해서는 負의 작용을 할것이다. 본 실험에서 잔류용탕의 용질 농도 증가는 잔류용탕의 성분분석을 통해서 확인할 수 있었으며 이들 성분분석의 수치로부터 $C_0 = f_s C_s + f_L C_L$ 의 mass balance 식이 만족됨을 확인하였다.

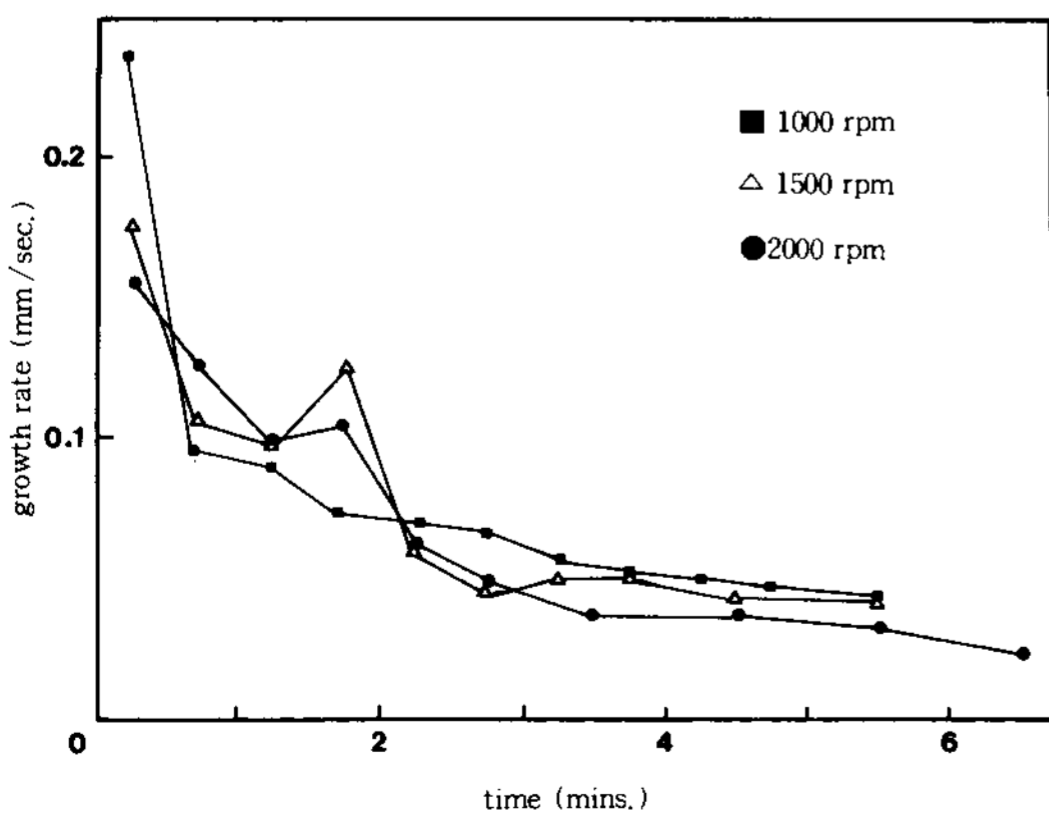


Fig. 4. Change of radial growth rate vs. time.

따라서 냉각체 회전시 고체내의 용질농도 즉, 불순물의 농도는 냉각체의 회전에 의한 확산경계층의 감소, 응고진행에 따른 응고속도의 감소 및 응고진행에 따른 잔류용탕내의 용질농도 증가의 상호 관계에 의하여 결정될 것이다.

한편, 응고거리에 따른 Fe의 분포는 냉각체의 회전속도가 500, 1500rpm.인 경우와 2000rpm.인 경우가 다른 양상을 나타내고 있다. 냉각체의 회전속도가 2000rpm.인 경우 응고초기부터 빠른 선속도에 의하여 확산경계층두께의 감소효과가 크게되어 정련의 효과는 크게됨과 동시에 용탕의 용질농도는 높아지므로 응고진행에 따라 고액계면에서의 shear stress는 증가할지라도 고체내의 용질원자농도는 균일하게 된다. 즉, 위의 세가지 인자들 중에서 냉각체의 회전속도가 500, 1500rpm.인 경우는 정련의 효과에 正의 영향을 미치는 인자들중 확산경계층 두께의 감소효과와 응고속도 감소의 정련에 대한 正의 효과가 負의 효과에 비하여 우세하며 2000rpm.인 경우는 정련 효과가 증가됨과 함께 正, 負의 인자들이 평형을 이루는 것이다.

본 실험에서는 제한된 도가니의 크기 때문에 f_s 가 30~50%수준에 이를때까지만 응고를 진행시켰다. 그러나, f_s 의 값이 100%에 가까우면 가까울수록 정련의 효과에 負의 영향을 미치는 인자가 강하게 작용할것으로 사료되며, 따라서, 용질농도 분포는 응고거리에 따라서 감소내지 균일한 상태에서 증가하는 상태로 진행할 것으로 예측되나 이에 관한 실험은 행하지 못하였다.

3. 1. 2 냉각체의 회전속도에 따른 정련효과

냉각체의 회전에 의한 교반정도가 정련에 미치는 영향을 조사하기 위하여 냉각체의 회전속도에 따른 순도변화를 조사하였다. 냉각체의 회전속도에 따른 시편의 순도는 거리에 따른 성분분석치의 산술평균으로 하였다. 시편의 순도가 냉각체의 회전속도만의 함수가 되도록 하기 위하여 냉각매체의 유량, 회전형태 및 냉각체의 잠입깊이를 각각 100 l/min, 일방향회전(시계방향), 3 cm로 고정하였다. 또한, 시편의 평균속도는 회수율의 함수이므로 회수율을 40% 수준으로 유지하였다. Fig. 5에 이 결과를 순도와 냉각체의 회전속도에 대해서 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 냉각체를 회전시키지 않은 0rpm.의 경우 초기농도와 차이가 없는 순도를 나타내고 있으나 냉각체를 회

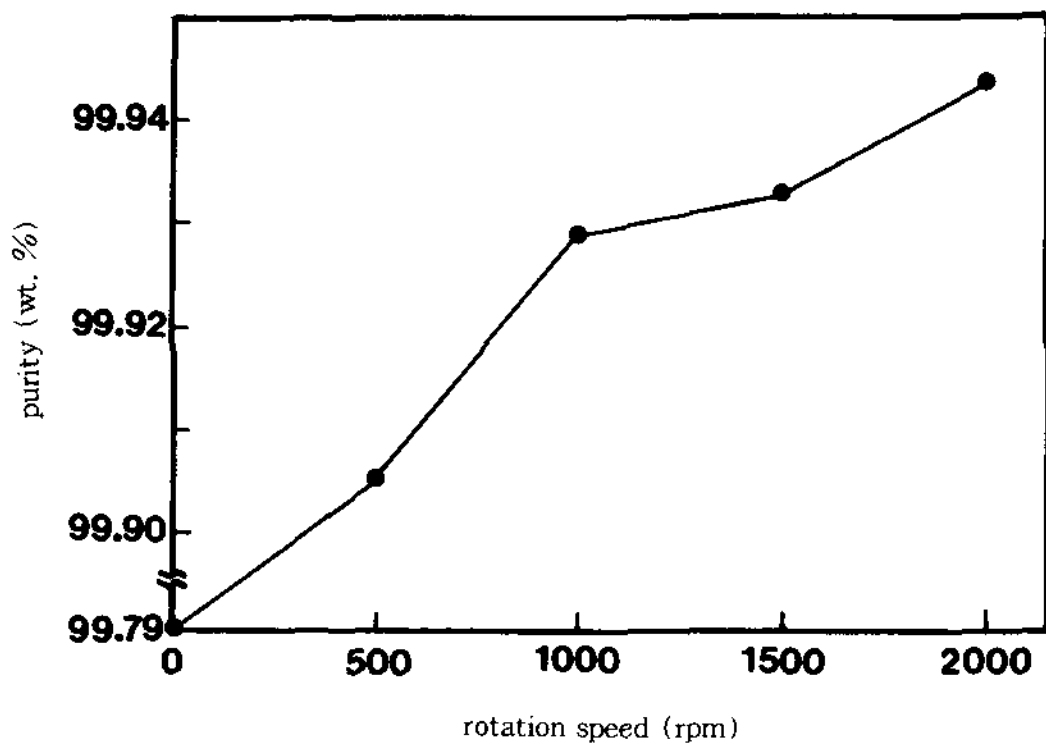


Fig. 5. Effect of rotation speed on the total purity. (unidirectional rotation)

전시켜준 경우는 회전속도가 500, 1000, 1500, 2000rpm.으로 증가함에 따라 순도는 각각 99.8, 99.905, 99.929, 99.933, 99.944 wt %로 높아지고 있다.

냉각채 회전속도의 증가에 따른 정련도(degree of purification)의 증가는 3.1.1절에서 설명한 정련효과에 대해서 正의 작용을 하는 세척효과에 의한 확산경계층의 감소와 응고속도 감소로 설명될 수 있다. 그러나, 이 경우에 응고 진행에 따른 응고속도의 감소양상은 냉각채의 회전속도에 따라 큰 차이가 없었음을 3.1.1절에서 확인하였다. 한편, 응고초기의 고체의 선속도는 회전속도와 함께 증가하며 응고진행과정동안 선속도증가의 기울기 또한 회전속도가 증가함에 따라 커진다. 따라서, 냉각채의 회전속도가 큰 값일수록 고액계면에서 발생하는 shear stress의 증가율 및 세척효과의 증가율이 커지게 되어 정련의 효과는 커지는 것이다. 이것은 본 실험진행시 유동의 육안관찰을 통해서 회전속도가 증가할수록 유동이 거세어지는 것으로도 확인할 수 있었다. shear stress의 증가 및 세척효과의 증가에 의한 확산경계층두께의 감소를 확인하기 위하여 식(2)를 이용하여 냉각채의 회전속도에 따른 각 시편의 가장 바깥쪽의 성분분석치와 이때의 응고속도로부터 확산경계층의 두께를 계산하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6으로부터 확산경계층의 두께는 냉각채의 회전속도가 0rpm.의 경우 약 500 μm에서 2000 rpm.의 경우 약 180 μm로 감소함을 알 수 있었다.

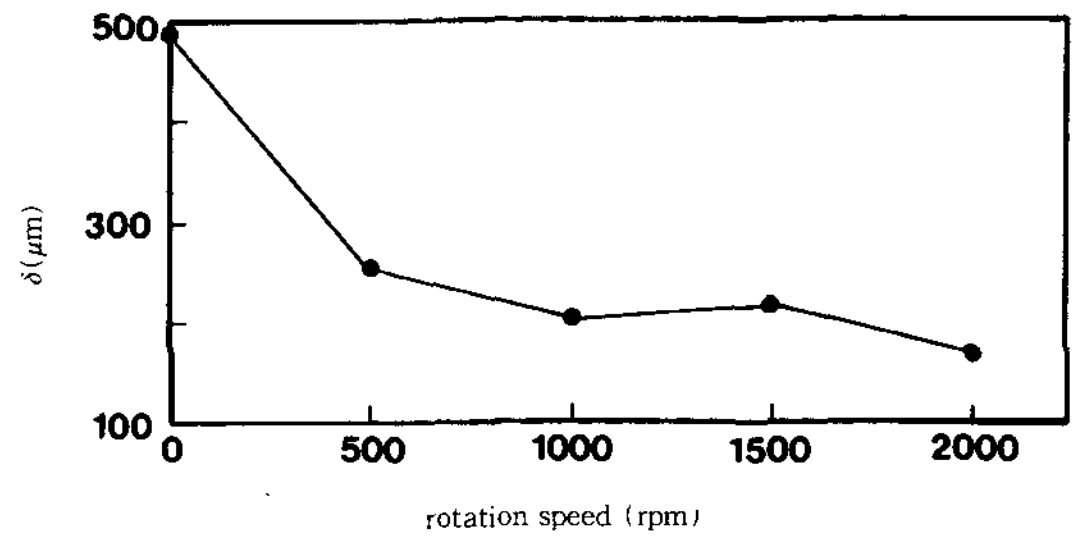


Fig. 6. Thickness of diffusion boundary layer vs. rotation speed. (unidirectional rotation)

3.1.3 냉각매체의 유량에 따른 정련효과

냉각매체 유량의 변화가 정련도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 냉각채의 회전속도를 1500rpm., 냉각채의 잠입깊이를 3 cm, 회전방법을 일방향회전으로 고정하고 냉각매체의 유량을 변화시켜가며 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 얻어진 시편의 순도는 냉각매체의 유량이 100 l/min에서 35 l/min로 변함에 따라 거의 변화가 없었으며 유량이 20 l/min인 경우에 증가하였다. 따라서 본 실험조건에서는 냉각매체의 유량변화와 정련도는 비례관계에 있지 않으며 시편의 순도를 증가 시키기 위해서는 냉각매체의 유량을 임계치 이하로 감소시켜야 함을 알았다.

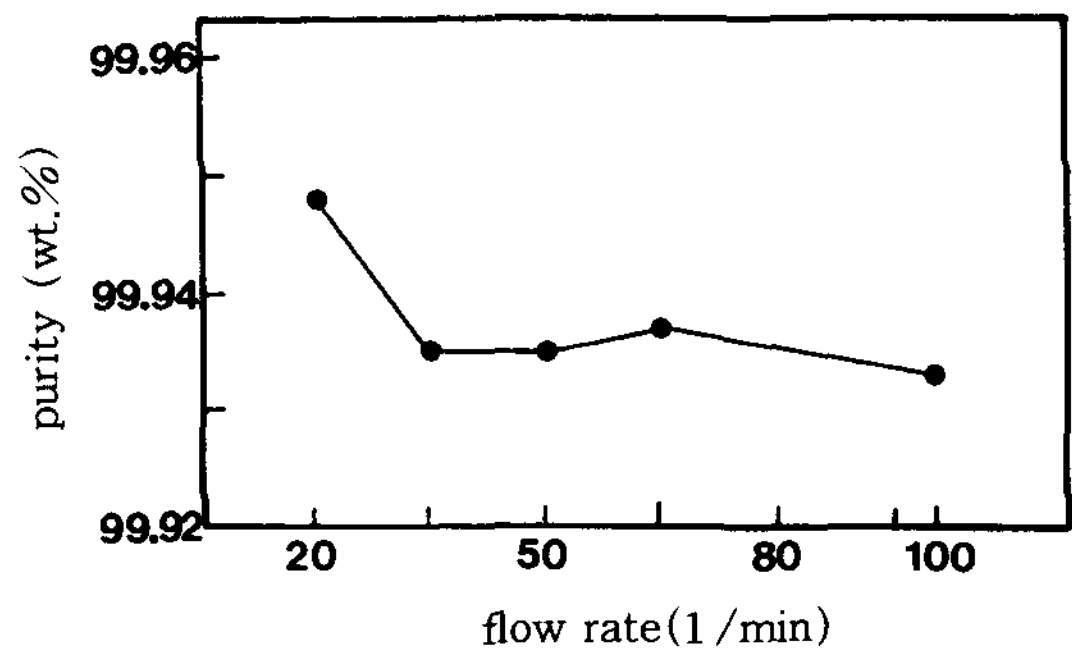


Fig. 7. Effect of air flow rate on the total purity.

3.2 규소 정련

지금까지 살펴 본 바에 의하면 냉각채 회전법에 의하여 간단한 설비로 고순도 알루미늄을 제조할 수 있음을 알았다. 본 연구에서는 위의 냉각채 회전법을 규소의 경우에 대해서도 실시하여 태양전지용 3N~4N 순도의 규소를 제조하기 위한 기초

실험을 행하였다. 규소의 경우 알루미늄과 달리 용점이 높기때문에 본 연구에서는 Al-30wt.% Si 모합금을 사용하여 에너지 효율을 높이고자 하였다.

Fig. 8에는 냉각체의 회전속도에 따라 규소 내에 존재하는 대표적인 공정불순물인 Al과 Fe의 농도를 나타내었다. 이는 알루미늄 정련의 경우와 같이 냉각체의 회전속도가 증가함에 따라 불순물의 양은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나, 알루미늄 정련의 경우와는 달리 냉각체를 회전하지 않은 0rpm.의 경우에도 미약한 정련효과가 나타나고 있으며 이는 규소 내의 공정 불순물의 평

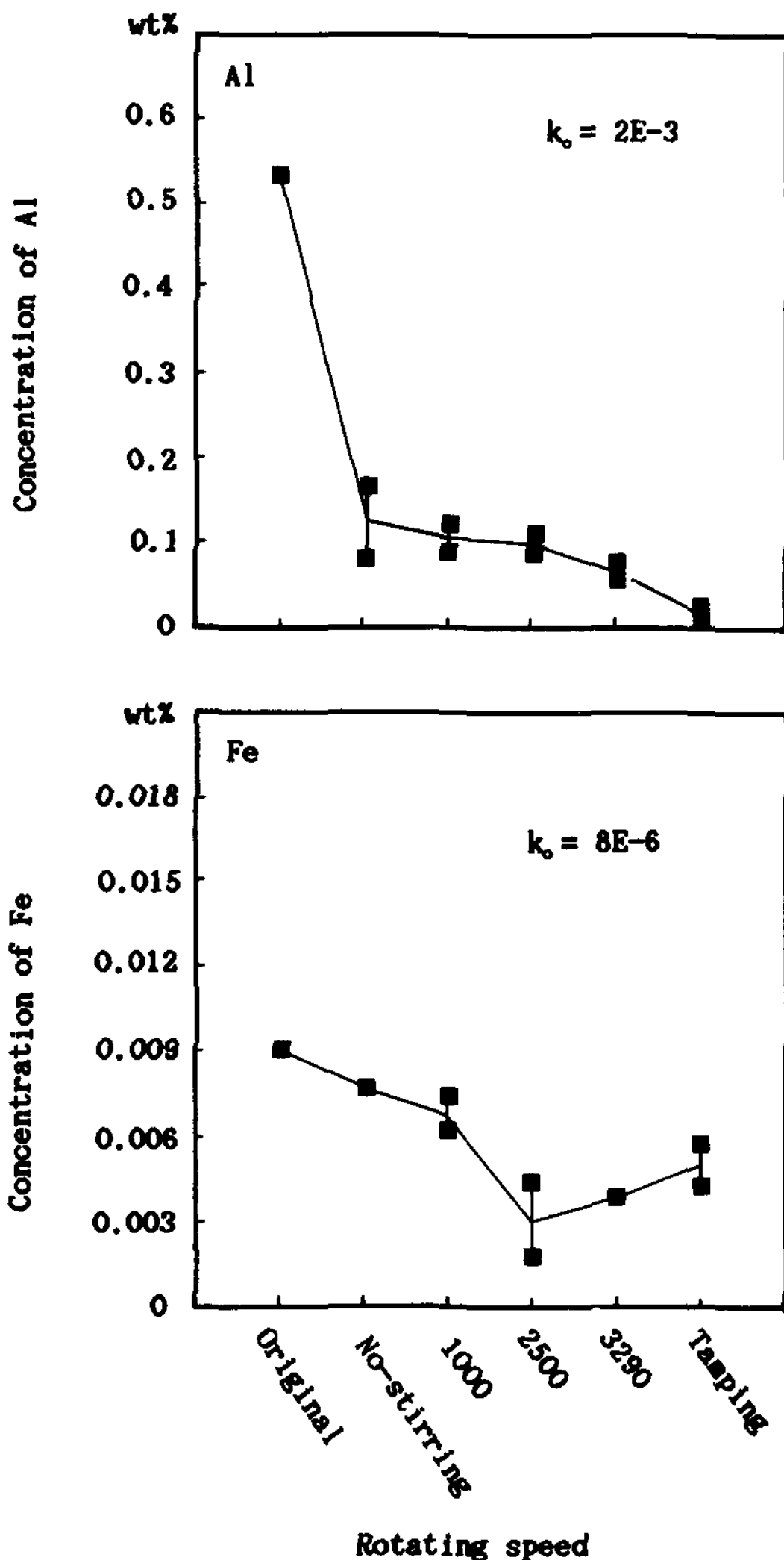


Fig. 8. Plot of Al, Fe concentration vs. rotating speed.

형 분배계수가 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ 범위의 매우 작은 값을 가지기 때문으로 생각된다. 또한, 규소 정련의 경우 냉각체 회전속도에 따른 불순물 농도 감소효과는 다음과 같이 설명할 수 있다. 규소의 응고시 공정불순물은 액상의 알루미늄으로 방출되며 이때 많은 불순물을 포함하고 있는 액상의 알루미늄은 냉각체의 회전에 따른 원심력에 의하여 응고된 시편으로부터 잔류용탕으로 배출된다. 그러므로 규소의 정련시에는 알루미늄의 정련시와는 달리 세척효과에 의한 확산경계층의 감소에 의한 정련 효과와 불순물을 함유하고 있는 액상 알루미늄의 제거의 두가지 효과가 복합적으로 발생하게 된다.

Fig. 9에는 냉각체의 회전속도가 증가함에 따른 시편의 미세조직을 나타내었으며 사진 우측상단에는 측정된 잔류 알루미늄의 분율을 나타내었다. Fig. 9로부터 알 수 있듯이 회전속도가 증가할수록 액상의 알루미늄에 미치는 원심력의 증가로 인하여 잔류 알루미늄의 양은 감소하였으며 특히, 3290rpm.의 경우 응고 후반에는 잔류 알루미늄의 양이 8.13%까지 감소하였다.

앞에서 설명한 바와 같이 냉각체 회전법으로부터 얻은 시편 내에는 규소의 응고에 의하여 방출된 다량의 공정불순물을 포함하는 알루미늄이 잔류하고 있으므로 이러한 잔류 알루미늄을 제거하는 것이 중요하다. 따라서, 잔류 알루미늄을 제거하기 위하여 본 실험에서는 1400°C의 온도에서 fractional melting과 tamping을 실시한 후 이로부터 얻어진 시편에 대하여 상온에서 acid leaching을 실시하였다. Fractional melting과 tamping을 실시한 결과 tamping에 의하여 잔류 알루미늄의 양을 더욱 감소시킬 수 있었으며 고온에서의 규소의 재결정현상에 의하여 비교적 큰(0.5~1.5cm in length) faceted 규소 결정을 얻을 수 있었다.

Fractional melting을 거친 시편에 대해서 최종적으로 acid leaching을 실시한 결과 Fig. 10의 성분분석 결과를 얻었다. Fig. 10으로부터 냉각체의 회전속도가 증가할수록 불순물 농도가 감소하고 있으며 tamping을 실시한 경우 불순물 알루미늄은 최저값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나, Fe의 경우 tamping을 실시한 시편에 대한 농도치는 오히려 증가하였으며 이는 tamper로 사용된 steel bar의 불완전한 코팅에 의한 오염에서 기인하는 것으로 생각된다.

Fe와 Al 외의 다른 공정불순물들의 성분분석을

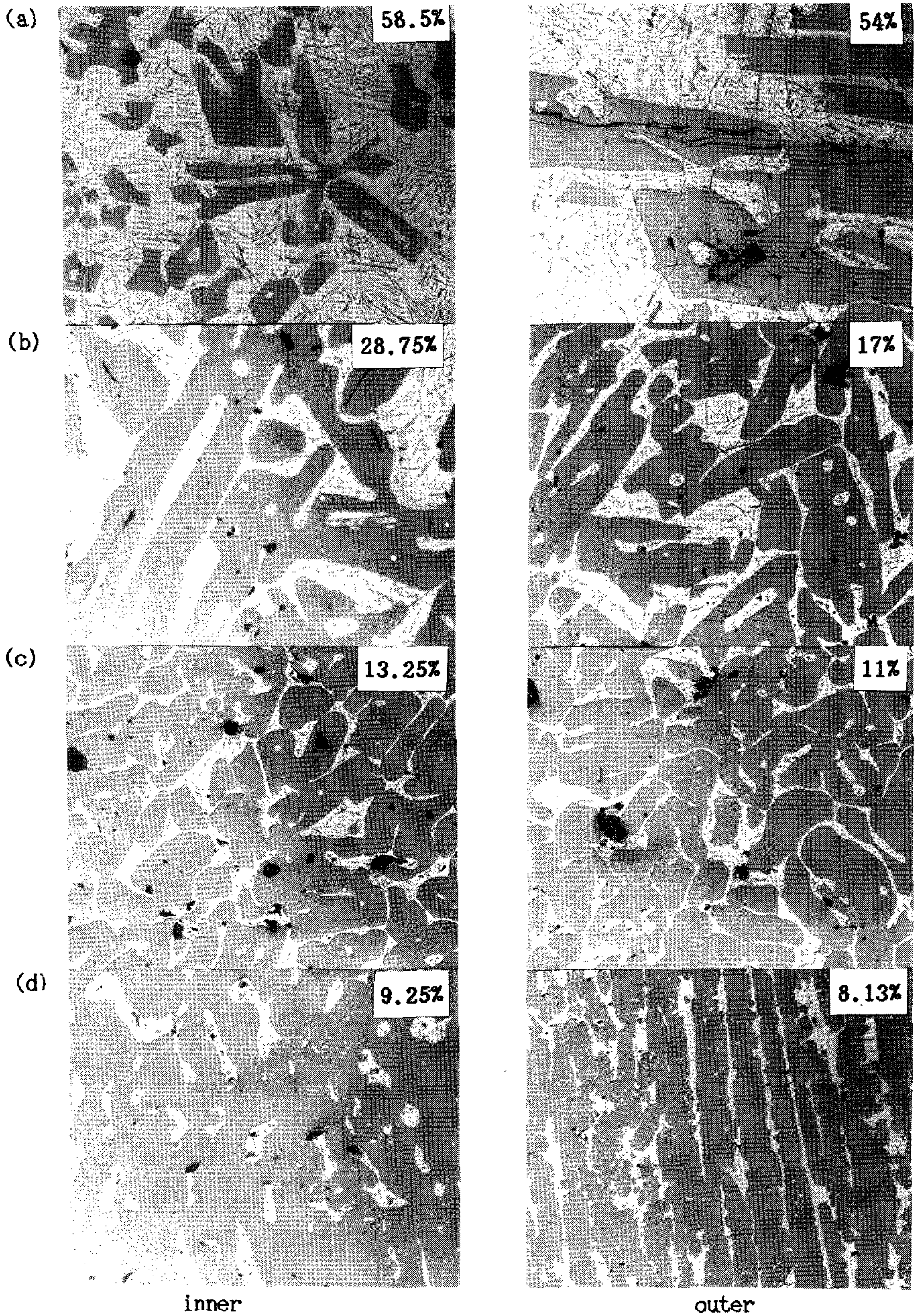


Fig. 9. The microstructure of stirred sample. (a)no stirring (b)1000 rpm (c)2500 rpm (d)3290 rpm

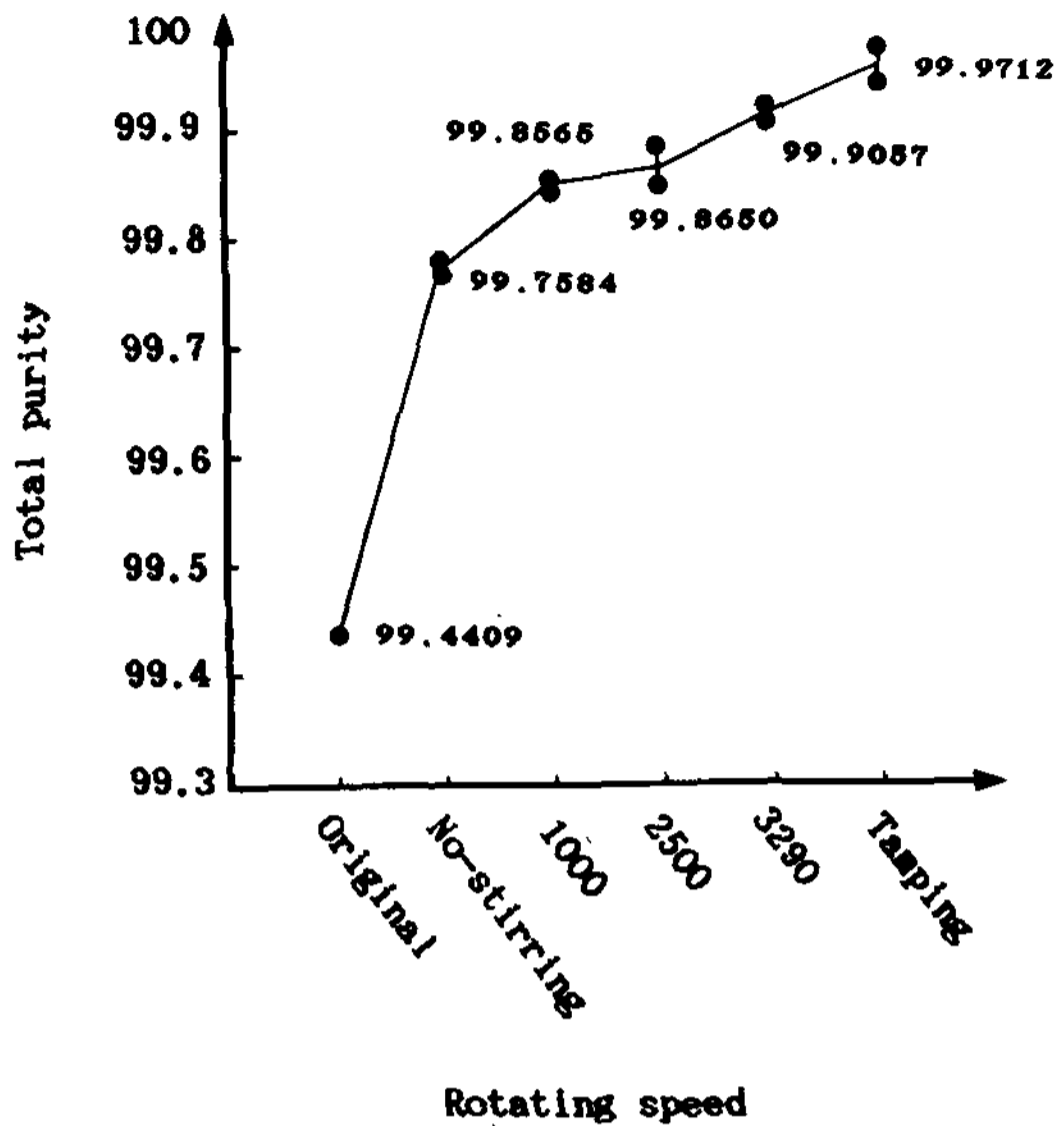


Fig. 10. Plot of total purity vs. rotating speed.

행한 결과 다른 불순물들의 거동도 Fe나 Al의 거동과 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. 결론

알루미늄정련의 경우 냉각체 회전법에서의 주정련기구는 냉각체의 회전시 세척효과에 의한 확산경계층 두께의 감소, 응고진행에 따른 응고속도의 감소 및 잔류용탕의 용질농도증가이었으며 정련효과는 이들의 상호 관계에 의해서 결정됨을 알았으며 냉각체 회전시 응고거리가 증가할수록 그리고 회전속도가 증가할수록 용질농도는 감소하였다. 회전속도에 따른 응고속도는 큰 차이가 없었으며 그 감소 양상은 유사하였다.

한편, 규소정련의 경우 냉각체 회전법에서의 정련기구는 알루미늄의 경우와는 달리 액상의 알루미늄에 작용하는 원심력효과가 중요한 정련인자로 작용하였으며 냉각체의 회전속도가 증가할수록 용탕에 작용하는 원심력의 증가에 의하여 응고된 시편에 잔존하는 알루미늄의 양은 감소하였다. 또한, fractional melting과 tamping 및 acid leaching을 실시한 결과 시편내에 잔류하는 알루미늄을 완전히 제거할 수 있었으며 수 mm 크기의 정련된 규소 결정을 얻을 수 있었다.

본 연구로부터 냉각체회전법과 fractional

melting법의 조합에 의하여 3N순도의 규소를 얻을 수 있었으나 도가니의 개선과 tamping 시의 온도와 압력 등의 최적 조건을 개선시 4N 순도 이상의 태양전지용 규소를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 문교부 1990년도 학술연구지원비에 의해 수행된 것으로 깊이 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Kenshiro Yamaguchi; "High Purity Aluminium for Electrolytic Capacitor", 輕金屬, Vol. 35, No. 6, (1985), pp. 365-371
2. Harumi Magusa, Tomorai Satoh, Akihito Takahashi, Hideo Maeda; "High Purity Aluminium", 住友化學(1988-II)
3. Takahiko Misugi; "Aluminium in Semiconductor Industry", 輕金屬, Vol. 35, No. 7, (1985), pp. 419-427
4. John L. Dewey; "Freeze Purification Process Upgrades Aluminium Purity", Journal of Metals, Sept. (1965), pp. 940-943
5. W.Hoopes; "Cell For Electrolytic Refining or Seperating Process", U.S pat. No. 1,534,320, (1925)
6. C.E.Ransley; "Producing or Refining Aluminum", U.S pat. No. 3,028,324, (1962)
7. M. Ishihara and K. Mukai; "Impurities and Nonmetallic Inclusions in Aluminium", Journal of Metals, Sept. (1965), pp. 944-947
8. 度秋 修一郎; "高純度化", 金屬, Jan., (1988), pp. 8-13
9. 신구우 히데오, 오오스카 료오다쓰, 다니모또 시게미, 토요다 카즈오; "규소의 정제방법 및 장치", 대한민국 특허공보(B₁)제2042호, 87-8664
10. 日本國 特許廳; "精製方法", 昭 59-45739, (1984), pp. 123-126.
11. 日本國 特許廳; "精製方法", 昭 59-41499, (1984), pp. 105-108.
12. 日本國 特許廳; "高純度 連續製造裝置", 昭 59-50738, (1984), pp. 103-108.

13. W.G.Pfann; "Principles of Zone-Melting", J. Metals, Vol.194, July, (1952), pp.747-753.
14. H. Matsumoto, Y. Fukube, A. Fukura, and T. Ikeda; "Effect of Purification on Reduction of Radioactive Elements(U, Th) in Aluminium", Proc. 7th ICVM (1982), Tokyo, Japan 6) CHR. J. Simensen; "The Effect of Melt Refining upon Inclusions in Aluminium", Metallurgical Transactions B, Vol. 13B, Mar. (1982), pp.
15. Ohno Yasho; "The Investigation of the Zone-Refining of aluminium", 輕金屬, Vol. 13, No. 4, July, (1963), pp.227-230.
16. R. K. Dawless and R. L. Troup; "Production of Extream-Purity Aluminium and Silicon by Fractional Crystallization Processing", Journal and Crystal Growth, 89 (1988), pp. 68-74.
17. Dawless et al.; "Production of Extream-Purity Aluminium", U.S. Pat, 4,273,627, Jun. 16, (1981)
18. S. C. Jacobs; "Purification of Aluminium", U. S. Patent, 3,303,019, Feb. 7, (1967)
19. N. Jarret et al.; "Treatment of Molten Aluminium", U. S. Pat, 3,211,547, Oct. 12, (1965)
20. M.C.Flemings; "Solidification Processing", McGRAW-HILL, Inc., New York, (1974), pp.41.(cited from J. Chem. Phys., Vol. 21, pp. 1987(1953))