

|||||||  
論 文  
|||||||

## Fractional Melting에 의한 Si 정련에 관한 연구

김귀욱, 윤우영\*

### Refining of Silicon by Fractional Melting Process

Kwi-Wook Kim and Woo-Young Yoon\*

#### Abstract

Fractional melting process involves heating an alloy within its liquid-solid region simultaneously ejecting liquid from the solid-liquid mixture. The extent of the purification obtained is comparable to that obtained in multi-pass zone refining. The new fractional melting process in which centrifugal force was used for separating the liquid from the mixture has been developed and applied to the purification of the metallic grade. Refining ratio depends on partition ratio, cake wetness and diffusion in the solid, and it was controlled by various processing parameters such as rotating speed and heating rate. The new parameter called "refining partition coefficient" has been suggested to estimate the effects of processing variables on the refining ratio. Because major impurities in MG-silicon such as Fe, Al, Ni have a low segregation coefficient, good purification effect is expected. The results of refining MG-silicon(98%) showed that 3N-Si was obtained in refined solid of 50% of the original sample.  
(Received November 10, 1997)

#### 1. 서 론

태양전지는 환경오염이 없을 뿐만 아니라 무한히 사용할 수 있는 영구 에너지원이라는 장점 때문에 매우 각광을 받고있는 분야이다. 실리콘은 이러한 태양 에너지를 전기에너지로 변환해주는 재료 중 가장 널리 이용되는 물질이다. 그러나 반도체급 Si을 이용한 태양전지는 가격이 매우 비싸기 때문에 기존의 상용 발전 시스템과 경쟁을 위해서는 저가격화 및 고효율화가 반드시 필요한 실정이다[1]. 그림 1에서 나타나 있듯이 금속급Si이 여러 정련과정을 거치며 가격이 매우 상승됨을 알 수 있다.

태양전지용 Si재료의 허용 가능한 최대 불순물 양은 비교적 높아 저렴하고 생산량도 많은 금속급 Si을 이용할 경우 경제적 경쟁성을 달성할 수도 있다. 그러나 Si의 순도 및 조성이 전환효율에 매우 큰 영향을 미치므로 금속급 정도만으로는 만족할 만한 태양전지를 생산할 수가 없다. 그러므로 공정이 간단하고 비용이 저렴한 정련 기술이 개발된다면 값싼 금속급 Si을 이용한 태양전지개발이 가능할 것이다.

그림 2에서 Si내의 불순물의 분배계수와 불순물의

허용치와의 관계를 나타내었다[2]. 금속급 Si의 주요 불순물은 Fe, Al, Ni, Mn등으로 B, P등을 제외하면 모두 평형분배계수가 매우 낮아 분별용융이나 분별응고와 같은 용질재분배를 이용하면 우수한 정련효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

여러 가지 많은 고순도 정련법들중, 고·액 공존 구간에서 서서히 가열과 함께 불순물이 많은 생성된 액상을 고상으로부터 연속적으로 제거하는 분별용융법이 불순물의 분배계수가 1 보다 작은 재료에서 매우 탁월한 효과를 보임이 알려졌고[3] 특히 황민규등은 이 방법으로 상업용 Al의 고순도 정련이 가능함을 보고하였다[4]. 그러나 정련도에 영향을 미치는 공정변수 즉, 고·액 분리의 정도와 승온속도에 대한 자세한 이해는 아직 부족하다. 보통 mushy zone구간에서의 고·액공존체인 "cake"에서의 고·액분리의 정도인 wetness는 cake에 부과되는 압력에 의존할 것이고, 승온속도가 느릴수록 고체내 용질확산이 용이하여 정련도가 증가할 것이라는 정성적인 해석은 하였으나 실제 공정을 좌우할 정량적 이해는 부족하였다.

본 연구에서는 Fractional Melting(F.M.)에 대한 정량적 분석과 이를 Si의 효과적인 정련에 적용할 수 있

고려대학교 공과대학 재료금속공학부 (Div. of Mat. Sci. & Eng., Korea Univ.)

\*충남대학교 금속응고 신소재 연구센터 겸임 연구원 (RASOM, chungnam National Univ.)

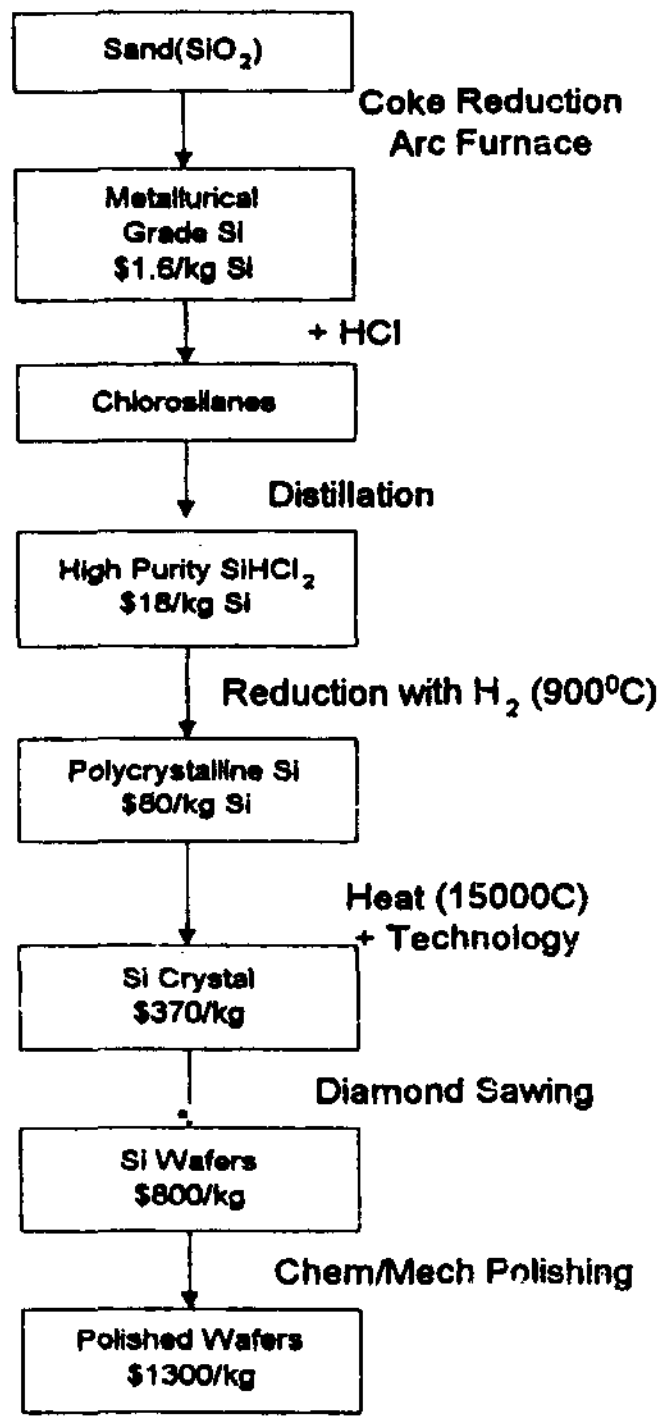


Fig. 1. Process steps for semiconductor grade silicon [1].

는가에 대하여 연구하였다.

### 2. Fractional melting의 이론적 배경

모든 합금에 있어 melting이나 heating시 고·액공존 구간에 들어가면 액상선과 고상선에 따라 조성이 다른 고체와 액체로 나뉘게 된다. 불순물농도가 매우 낮은 경우는 두선 모두 직선이라 가정할 수 있으며, 고상의 조성( $C_s$ )과 액상의 조성( $C_L$ )의 비는 이 구간에서는 상수를 유지한다. 이 비를 분배계수라 하며, 평형상태에서의 비를 평형분배계수,  $k$ 라 한다. Si의 경우  $O_2(k=1.4)$ 를 제외하고는 이 값이 1보다 작으며, 대부분의 경우 매우 작은 값을 갖는다. 이러한 원리를 정련에 이용한 것이 Fractional Melting(F.M.)이다. F.M.법이란 합금을 천천히 가열하여 생기는 액상을 bulk에서 분리하는 방법으로 그림 3에 설명되어져 있다.

즉  $C_0$ 조성의 합금을 가열하여 온도  $T_1$ 에 도달하면  $C_{s1}$ 조성의 고상과  $C_{L1}$ 조성의 액상으로 분리되고, 공존하는 두상에서 액상을 제거시키면 bulk의 조성은  $C_0$ 에서  $C_{s1}$ 이 된다. 이와 같은 방법으로 온도가  $T_2$ 에 도달하면 액상이 제거되고 bulk는  $C_{s2}$ 조성이 된다. 즉, 금속의 용융중 semisolid구간에서 solute가 많은 액상을 연속적으로 제거하는 과정이 반복됨에 따라 bulk의 조성은 고상선을 따라 정련되고 결국은 거의 순수

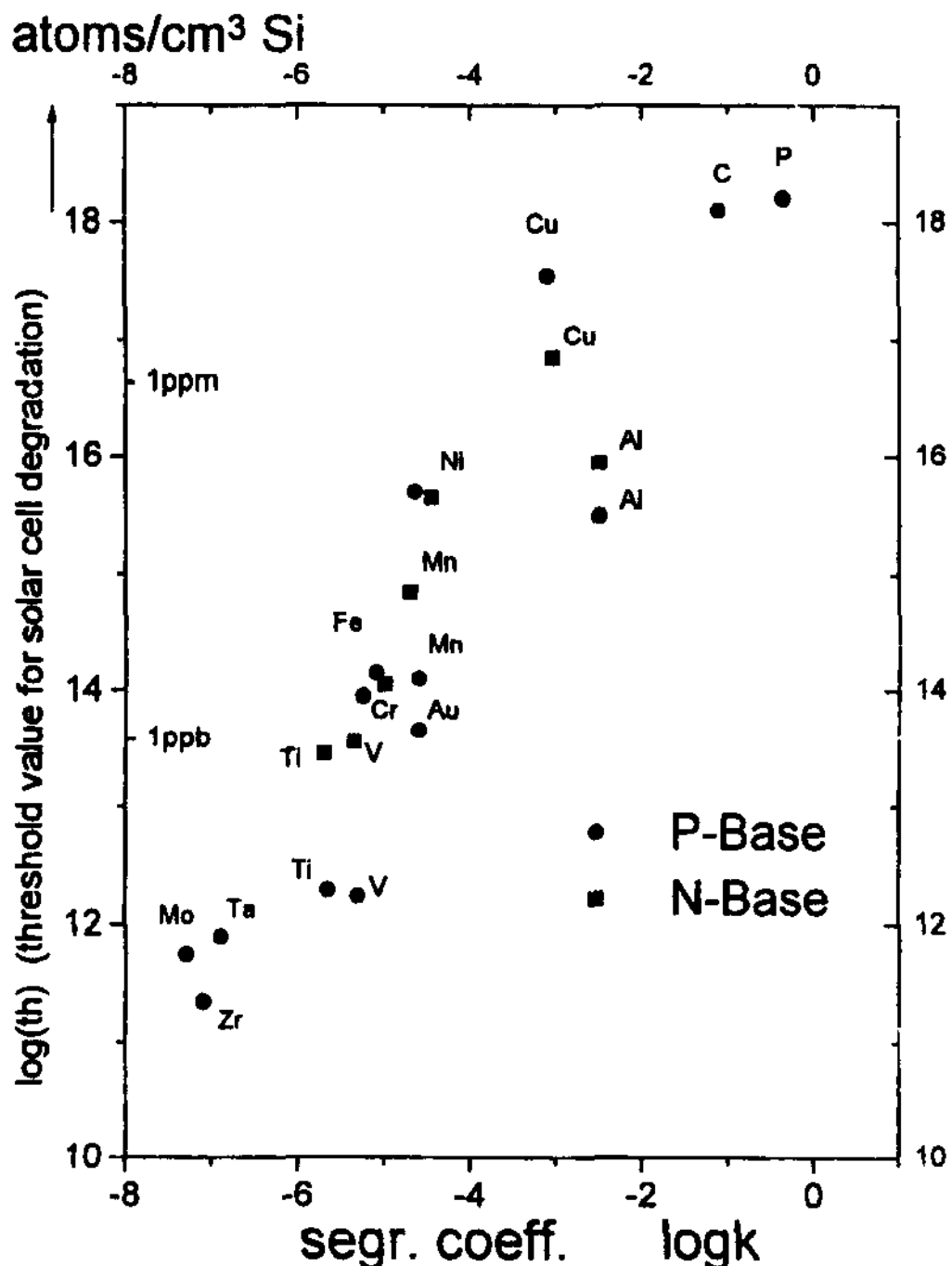


Fig. 2. Correlation of Solar cell degradation and segregation coefficient for different impurities in Si.

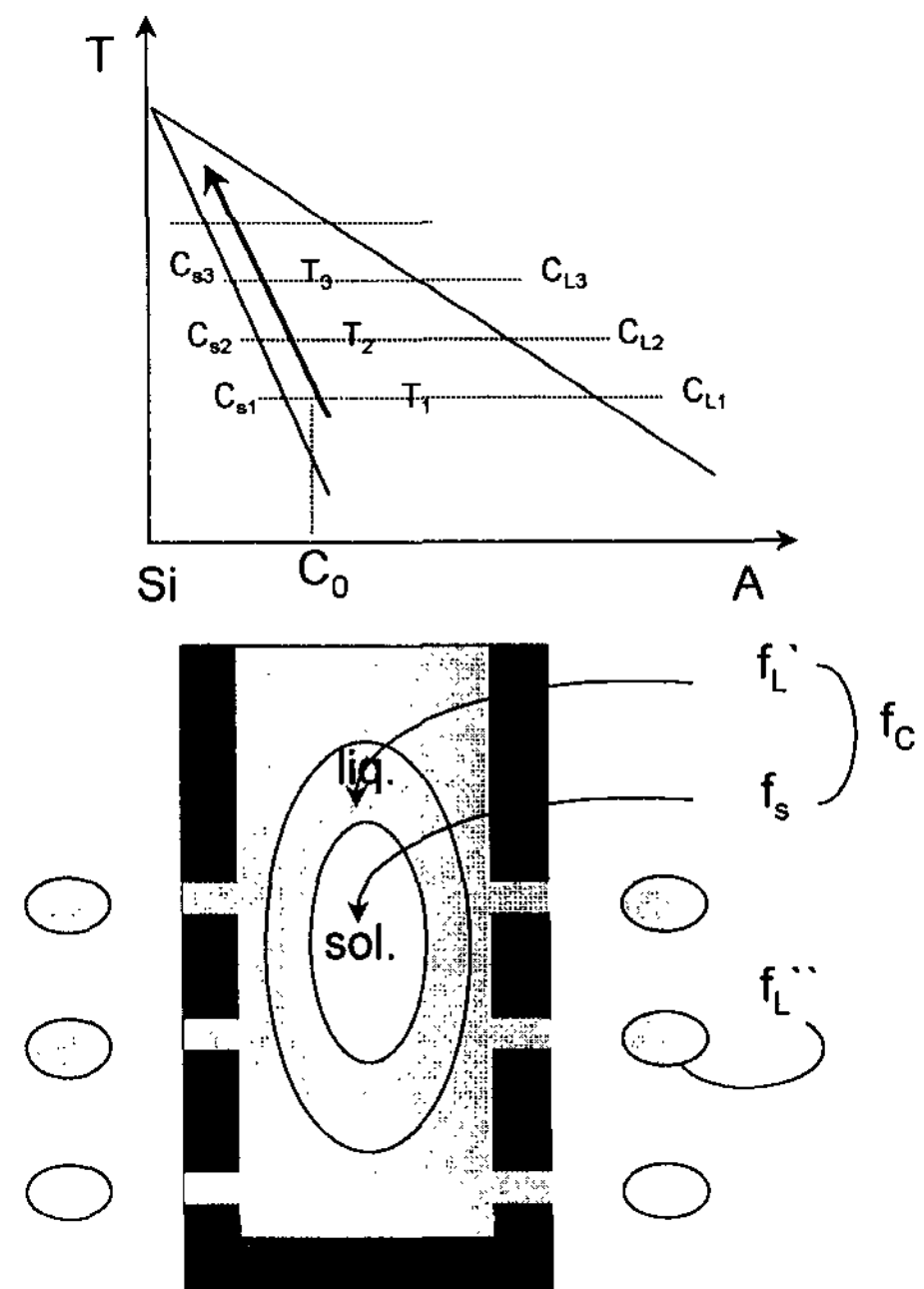


Fig. 3. Schematic diagram of Fractional Melting.

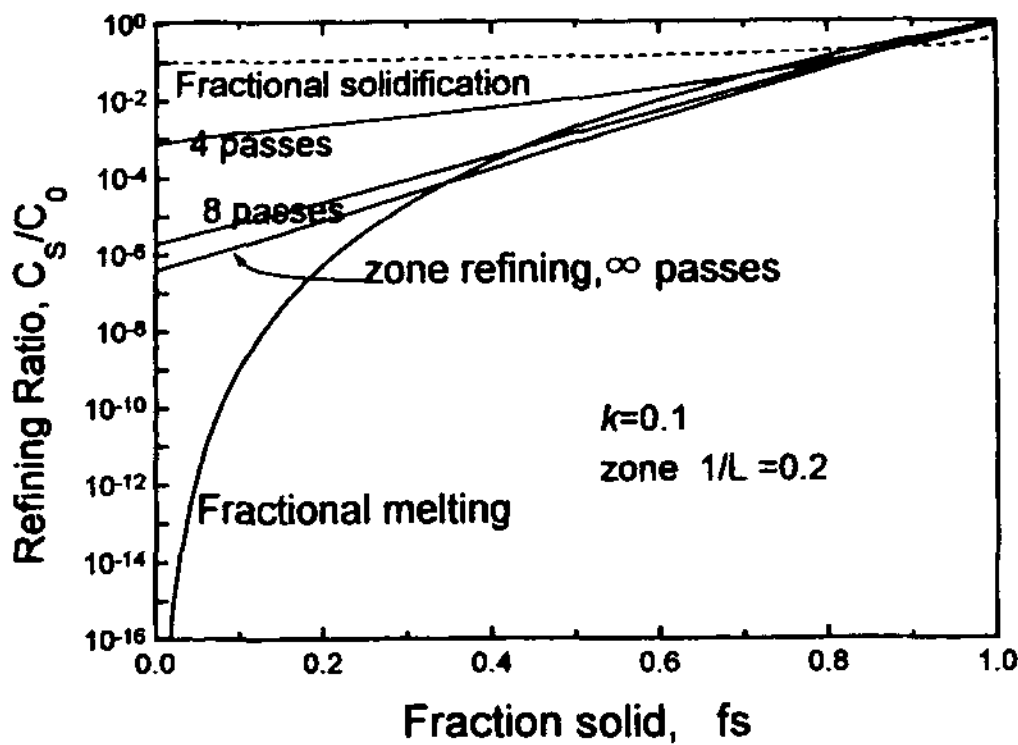


Fig. 4. Comparison of Fractional Melting with zone refining for an alloy  $k=0.1$ .

한 금속을 얻을 수 있다. 그림 4에  $k=0.1$ 인 합금의 F.M.과 Zone refining의 정련도 차이를 나타내었다[3].

분별용융법에서 조성과  $k$ 에 따른 정련정도에 관한 해석은 이미 이전 논문에서 자세히 발표되었다[3].

그림에서 보듯이 F.M.인 경우 처음 양의 30%이상에서는 multipass-zone보다도 더욱 우수한 정련효과를 얻을 수 있고 70%이상의 영역에서 두 order이상의 정련효과를 기대할 수 있음을 알 수 있다.

이처럼 매우 높은 refining ratio를 얻기 위해서는 몇 가지 가정이 필요하다. 먼저 고상내에서 완전한 확산이 일어날 정도로 승온속도가 충분히 느려야하고, 또 공존 영역에서 생성된 액상을 고상으로부터 완전히 제거시켜야 한다. 즉, mushy zone구간에서 고액공존체인 cake내에 액상이 남아있는 경우에는 추가적인 heating시 solute의 source로 작용하여 실제 refining ratio를 낮추게 된다. 생성된 액상의 제거정도는 wetness라는 변수로 나타낼 수 있으며 이는 정련의 효율을 나타내는 중요한 인자로 작용한다.

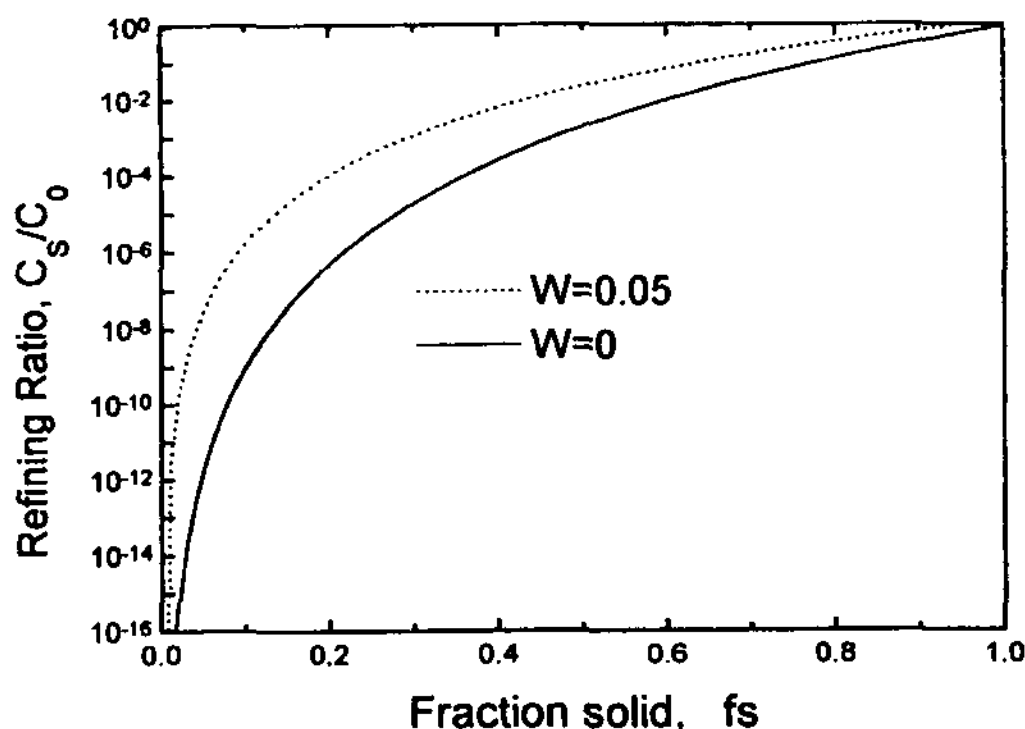


Fig. 5. Effect of cake wetness on refining ratio for an alloy of  $k=0.1$ .

합금을 필터에 장입한 후 온도를 올리면서 공존영역으로 가열하였을 때 cake내에 있는 액체의 양과 cake전체의 양의 비를 cake wetness,  $W$ 로 정의한다.

$$W = \frac{\text{Mass of the liquid in final cake}}{\text{Total mass of the cake}} = \frac{m_L'}{m_c} \quad (1)$$

그림 5에서  $k=0.1$ 인 경우에 대해서 wetness의 영향을 정량적으로 나타내었다.

그림에서 볼 수 있듯이 cake안에 남아있는 액상은 고상분율이 0.4인 경우 정련도를  $10^4$ 에서  $10^2$ 까지 약화시킨다. Lux등은 고·액분리를 cake를 압축하여 달성하는 공정을 채택, 약 20 MPa의 압축응력으로 0.02의 wetness를 달성하였다[3]. 반면, 황민규등은 원심력을 이용하여 고·액분리를 유도하여 매우 작은 힘(약 2 MPa)으로 0.07의 wetness를 달성, 99% Al의 정련을 이루었었다[4]. 그러나 두 방법 모두에서 고·액 분리 정도인 wetness에 미치는 압력의 영향에 대한 정략적 고찰은 없었고 또 다른 주요 공정변수인 승온속도의 영향도 다루어지지 않았었다.

### 3. 실험방법

본 연구는 크게 F.M.중의 공정변수에 따른 정련거동을 알아보기 위한 실험과 Si정련에의 적용으로 나누어져 있다.

F.M.의 정련거동을 알아보기 위한 실험에 사용된 장치의 개략도를 그림 6에 나타내었다. 실험장치는 승온 속도조절이 가능한 노와 오일을 채우고 시편이 장

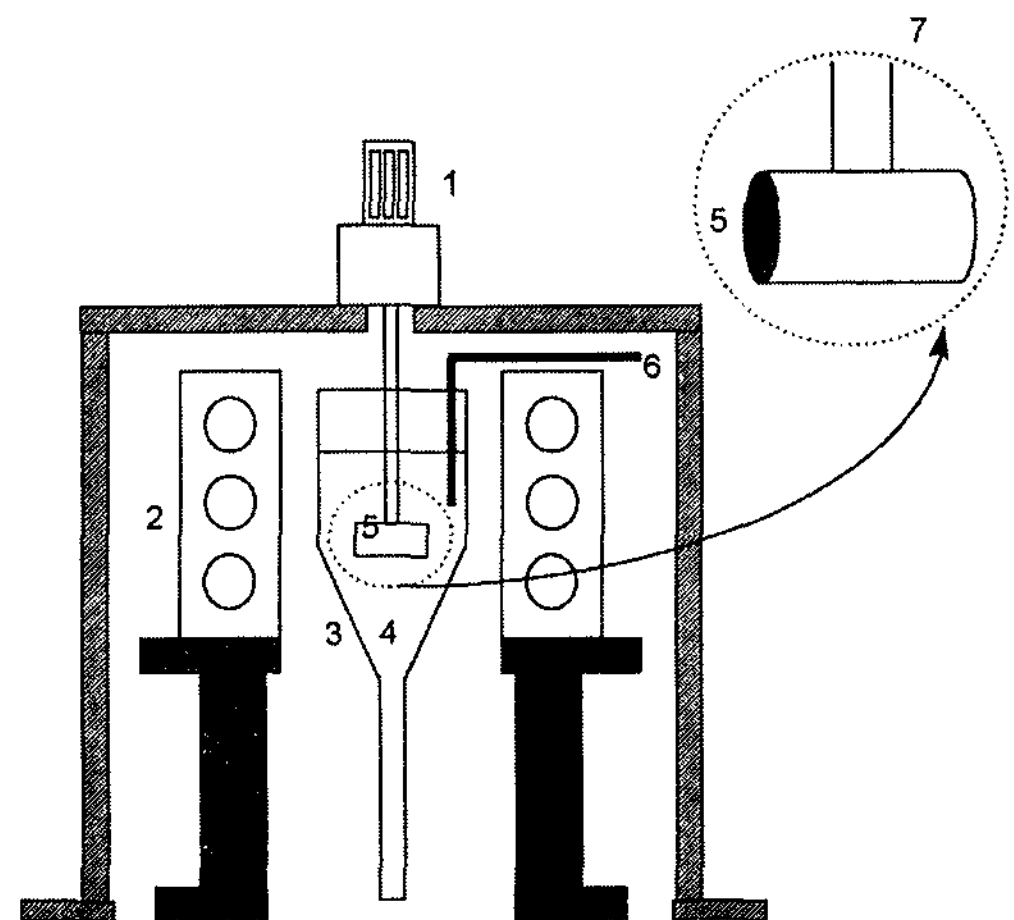


Fig. 6. Schematic apparatus of the Fractional Melting process. 1. motor, 2. furnace, 3. pyrex tube, 4. silicon oil (or salt), 5. filter, 6. thermocouples, 7. stainless rod

입되는 용기, rpm조절이 가능한 회전봉으로 구성되어 있다. 승온속도는 0.1°C/min부터 0.5°C/min까지 변화를 주었고, 발생되는 액상의 분리를 위해 필터가 부착된 회전봉을 고속으로 (2,000~3,000 rpm)회전시켰다.

온도가 상승하여 합금의 고상선에 도달하면 생성된 액상은 온도가 올라감에 따라 lever rule에 의해 불순물을 많이 포함하게 되고 이는 회전봉의 회전에 따른 원심력에 의해 filter밖으로 빠져나와 용기 하부의 저온대에서 응고가 일어나며 침전하게 된다. 이때 얻어지는 시편을 일정시간마다 수거하여 각 온도 구간에서 생성된 액상들을 얻을 수 있다. F.M.을 정량적으로 분석하기 위하여 실험의 편이성을 고려해 측정이 용이하고 단순한 공정계를 갖는 저융점 합금인 Sn-2%Pb계를 선택하였다. 무기 용매는 실리콘 오일(KF96)을 사용하였으며 filter는 일반 stainless 망필터를 사용하였다.

Si의 정련을 위한 장치는 기본장치는 유사하나, super kanthal로를 이용하였으며 carbon filter를 사용하였다. 본 실험에서는 1°C/min부터 5°C/min의 승온속도로 가열하였으며 Ar으로 분위기를 조절하였다. 고온장비의 안전성을 고려하여 고온용 무기 용매인 salt의 사용을 억제하고 원심력에 의해 분리되는 액체를 자유낙하시켜 용기 하부에서 수거 분석하였다. 회전력은 본 실험장치의 최대속도인 3600 rpm을 사용하였다. 실험 후 얻어진 시편을 ICP-AES를 이용하여 조성 분석을 하였다. 또한 시편의 전기적 성질을 평가하기 위해 정련된 Si의 비저항을 Four Point Probe로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

F.M.시 refining ratio는 분배계수(k), 정련과정중의 cake wetness, 최종 고상분율, 고상내의 확산정도등에 의존한다. Sn-2%Pb합금의 F.M.실험과정중 조절 가능한 변수인 가열 속도와 filter의 회전수를 바꾼 결과를 그림 7에 나타내었다.

그림 7(a)는 filter의 회전수를 2000 rpm과 3000 rpm으로 바꾸었을 경우를 비교한 그림이다. 그림에서 보듯이 rpm이 클수록 강한 원심력에 의해 cake내의 액상이 효과적으로 제거되어 정련효과가 우수하게 나타난다. 즉, 3000 rpm의 경우 0.85fc정도에서 0.2정도의 정련도가 얻어지지만 2000 rpm의 경우 약 0.7fc정도에서나 얻을 수 있었다. 그림 7(b)는 승온속도에 따른 정련효과를 비교하기 위해 회전력을 고정하고, 0.1°C/min과 0.5°C/min으로 바꾸어 실험한 결과를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 승온속도가 느릴수록

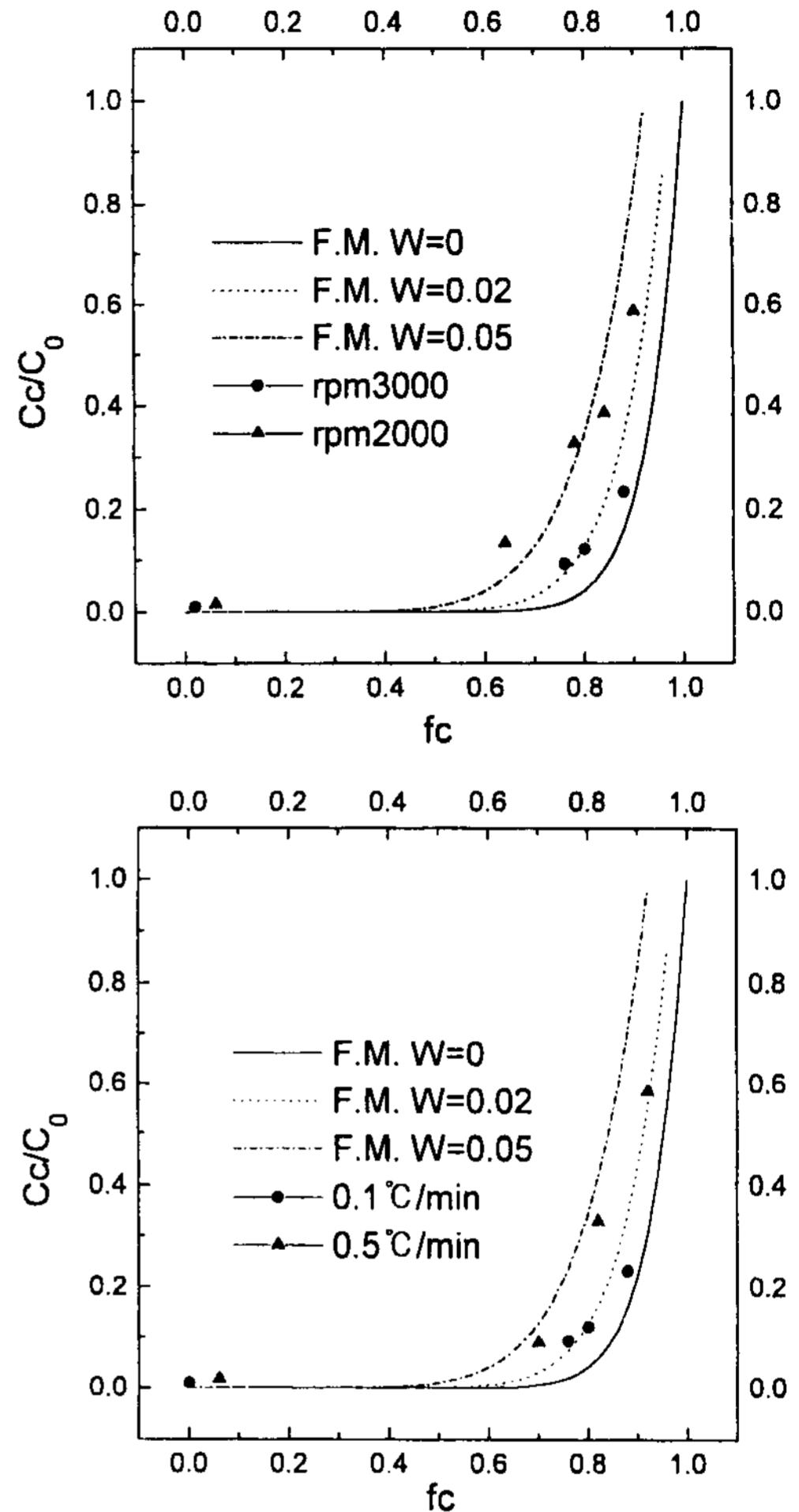


Fig. 7. Refining ratio change for RPM and heating rate.

고상내에서 완전한 확산을 얻을 수 있어 우수한 정련효과를 얻을 수 있음을 보여준다. 예를 들어  $f_c=0.8$ 에서 정련정도가 약 3배정도 차이가 난다. 이상과 같이 두 경우 합금의 정련정도와 액상의 분리정도는 액상의 효과적인 분리를 위한 높은 원심력과 완전 확산을 위한 낮은 승온속도에 상당히 의존함을 알 수 있다. 이 외에도 wetness를 고정하고 Lux와 Flemings의 식을 이용한 그림 7의 점선과 실험결과를 비교하여 보면, 고정된 wetness, 즉 공정내내 일정한 값을 갖는다는 가정은 본 결과와 잘 일치하지 않음을 알 수 있다. 즉, 정련이 진행되는 동안 wetness는 상수 값을 갖지 않고, 고상분율에 따라 변하는 것으로 사료된다.

정량분석

F.M.방법으로 정련시 정련 정도에 가장 큰 영향을

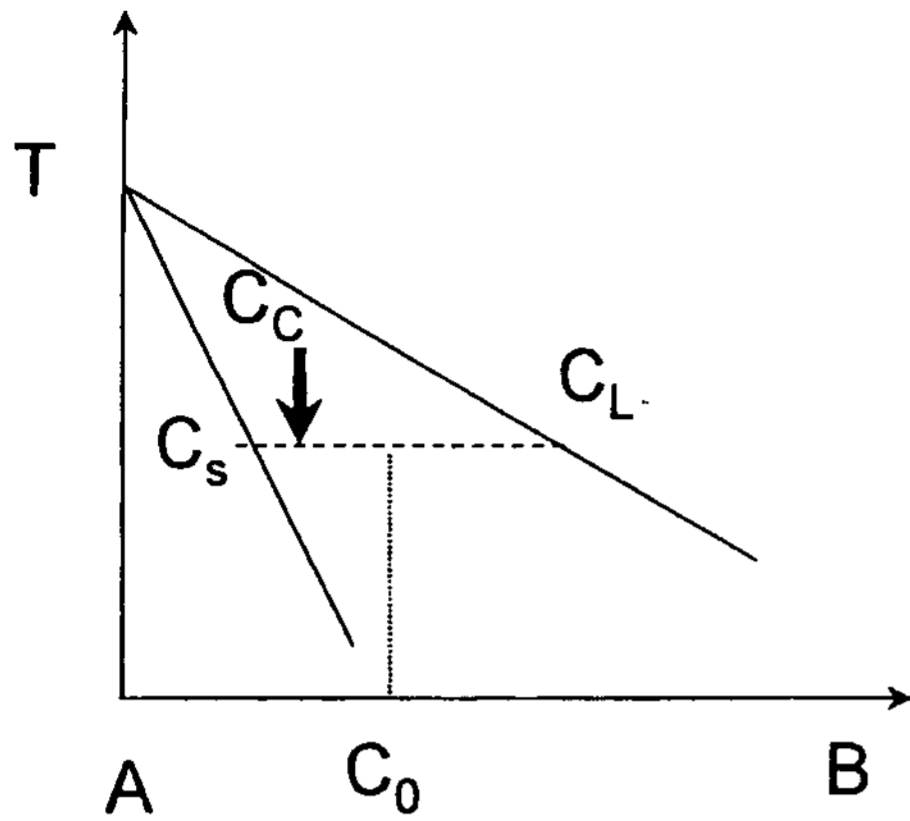


Fig. 8. Schematic diagram for refining distribution coefficient.

주는 인자는 wetness의 변화이다. 이는 회전수 등의 공정변수에 의해 wetness가 변화하기 때문으로 판단된다. wetness가 0이 아닌 경우에는 cake의 조성은 고상선을 따르지 못하고 고·액 공존구간 쪽으로 이동하게 될 것이며 이를 그림 8에 나타내었다.

그러나 최종결과인 정련도는 wetness만의 함수는 아님을 알 수 있다. 즉, 액상을 제거하는 회전력에 의해 wetness가 변할 뿐만 아니라, 확산을 좌우하는 승온속도에 의해서도 정련정도가 바뀔 수 있다. 따라서 주요 공정변수인 회전력과 승온속도에 따른 정련정도를 정량적으로 분석하기 위하여 새로운 변수로 "정련분배계수"를 제안하였다. 정련분배계수,  $k'$ 는 고·액공존구간에서 분리된 액상과 고액공존체인 cake의 조성비로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k' = \frac{C_c}{C_L} \quad (2)$$

즉,  $k'$ 은 실제 공정변수에 따라 변하는 값으로 wetness와 승온속도에 영향받는 공정의 실제 고상선 (effective solidus)과 액상선의 비를 의미한다. 새로운 정련분배계수는 기존의 cake wetness,  $W$ 와 다음과 같은 관계가 있다.

$$k' = k + W(1 - k) \quad (3)$$

위 식에서 wetness는 정의에 의하여 0에서 1까지의 값을 갖고, 정련분배계수는  $k$ 에서 1까지의 값을 갖게 된다.

그림 9에서는 승온속도와 회전수에 따른 정련 분배계수  $k'$  값의 변화를 그림 7에의 0.75 $f_c$ 에서의 경우로 나타내었다. 그림에서 보듯이 실험값으로부터 얻은 정련분배계수값은 평형분배계수값보다 1.52배정도 큰

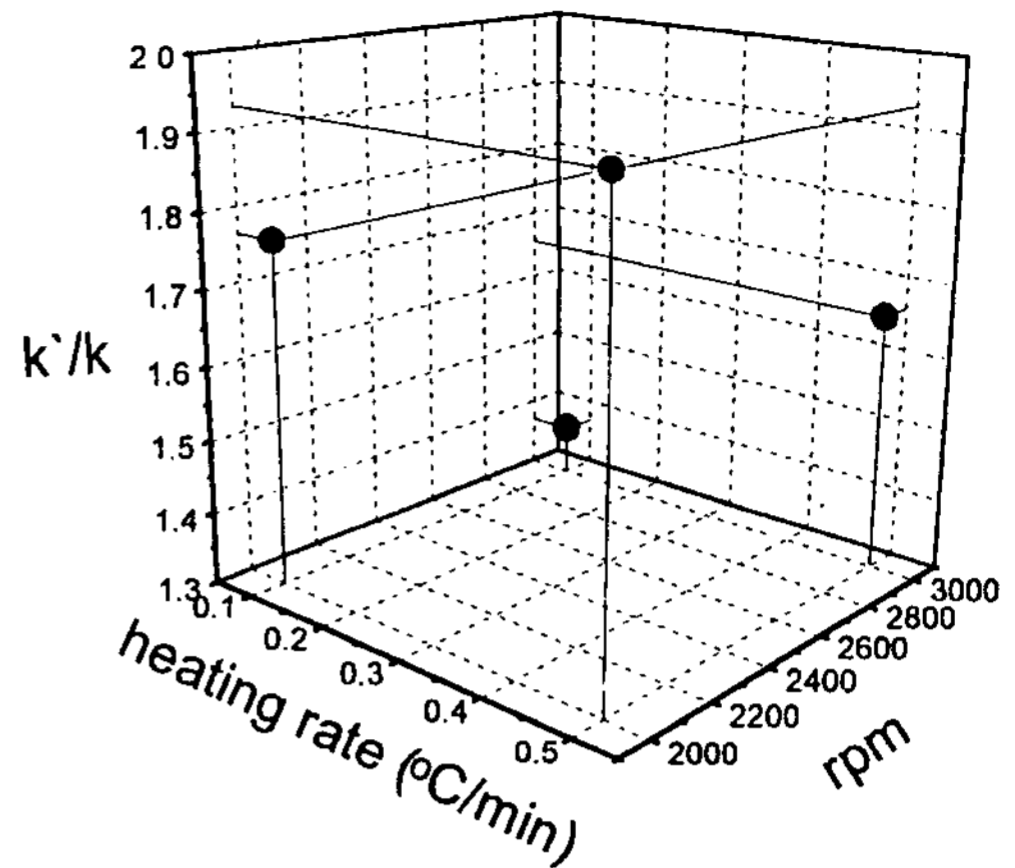


Fig. 9. The change of  $k'/k$  according to RPM, heating rate.

것으로 나타났다. 이러한 결과는 승온속도에 따른 고상내의 확산정도의 차이에 의한 정련도의 변화와 회전수변화에 따른 wetness의 변화 등에 기인하리라 생각된다. 새로 정의한 정련분배계수,  $k'$ 에는 평형분배계수값과 wetness의 2가지 항을 포함하며 정련의 효율성을 나타낸다. 따라서 이를 이용하여 회전수변화와 승온속도에 따른 정련정도를 정량적으로 분석하고자 한다.

#### 원심력의 영향

본 공정에서는 고·액공존 구간에서의 고·액분리를 회전력을 통해 달성한다. 실험결과에 의하면 회전력이 증가함에 따라 액상분리가 효과적으로 되어 정련이 증대됨을 알 수 있다. 압력이 증가하면 빠져나가는 액상의 양이 증가하고, cake내의 액상의 양은 감소할 것이다. 그림 10에 Sn-2%Pb합금 15g을 220°C로 유지하며 cake에 부과되는 압력의 변화에 따라 제거되는 액상의 양을 측정된 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 압력증가에 의해 제거되는 액상의 양은 직선적으로 비례한다.

따라서 그림 3을 참고하여, 생성되는 액상분을  $f_L$ 중 빠져나가는 액상의 분율을  $f_L''$ 이라 하고, cake 내에 잔류하는 액상의 분율을  $f_L'$ , cake 전체 분율을  $f_c$ 라 할 때 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$f_L' + f_L'' = f_L \quad (4)$$

$$df_L'' = -df_L' \quad (5)$$

$$df_L'' = \alpha f_L' dP \quad (6)$$

(5), (6)식을 정리하여 적분하면,

$$f_L' = f_L \exp(-\alpha P) \quad (7)$$

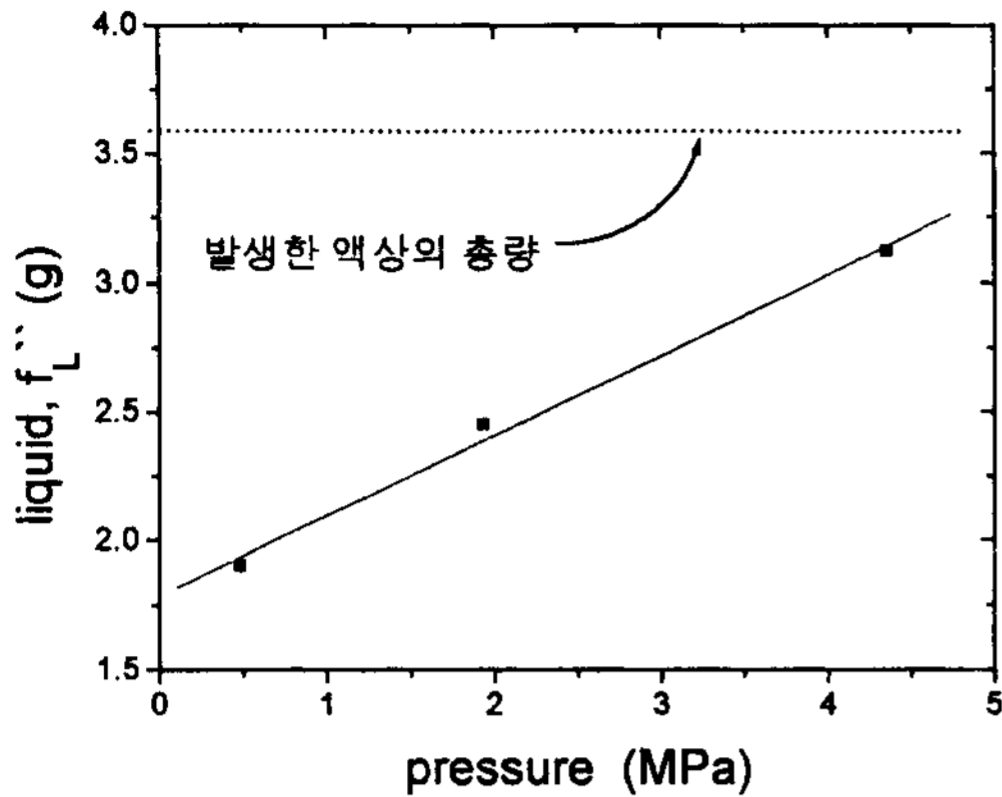


Fig. 10. Change of  $f_L''$  according to the pressure.

회전력이 cake의 고·액분리 정도인 wetness에 영향을 준다면 이는 cake의 조성대 액상조성의 비인 정련분배계수,  $k'$ 에도 영향을 미칠 것이다. 즉, 식 (3)을 이용하여 정련분배계수는 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned}
 k' &= k + (\text{effect of force}) \\
 &= k + W(1 - k) \\
 &= k + \frac{\exp(\alpha P)}{\exp(-\alpha P) + \frac{1 - C_0/C_L}{C_0/C_L - k}} (1 - k) \quad (8)
 \end{aligned}$$

여기서 압력  $P$ 는 필터에 작용하는 원심력으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{F}{A} = \frac{mf_s a}{A} \\
 &= \frac{mf_s r \omega^2}{A} = \frac{mf_s r (2\pi f)^2}{A} \quad (9) \\
 &= \frac{mf_s r \pi^2 R^2}{15 A}
 \end{aligned}$$

- $R$  : rpm (회전수/분)
- $\alpha$  : 실험에 의해 얻어지는 상수값
- $A$  : filter의 면적

즉 정련분배계수는 원심력에 의한 압력의 함수로 표시가 가능하며 압력 변화에 따른 정련분배계수값을 예측함으로써 정련정도와 고·액 공존구간에서의 액상분리정도를 예측할 수 있다. 또한 정련이 진행됨에 따라  $f_s$ 값이 변하여 압력이 변하기 때문에 고상분율에 따라서도 정련도가 변하게 된다. 따라서 기존의 F.M 이론식에 위 식을 대입하여 나타내면, 최종 이론식은 다음과 같게 된다.

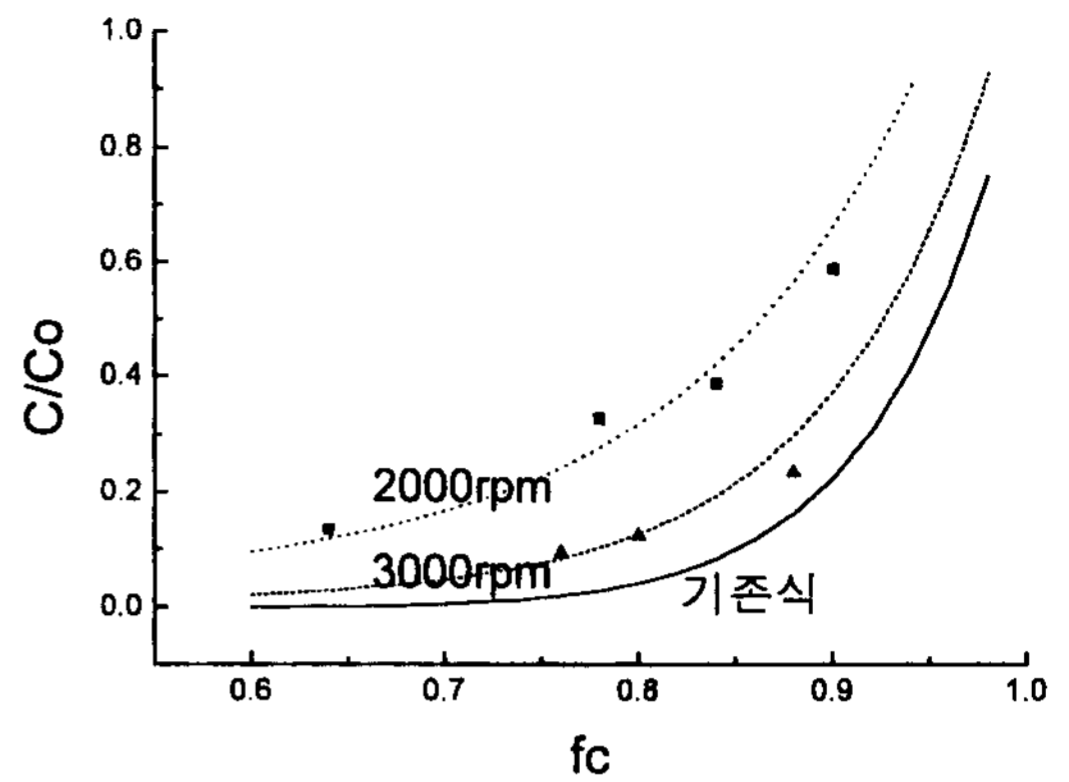


Fig. 11. Comparison between experimental data and theoretical value.

$$\frac{\bar{C}_c}{C_0} = \frac{b}{k_0} f_c^{(1-b)/b} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
 \text{여기서 } b &= k(1+W) + W \\
 &= \frac{(k' - k)(k + 1)}{(1 - k)} + k
 \end{aligned}$$

이 식을 이용하여 cake분율과 회전수의 변화에 따른 정련도의 변화를 정량적으로 예측할 수 있다. 2000, 3000 rpm으로 실험한 결과는 예측한 결과와 비슷한 결과를 얻을 수 있었으며 이를 그림 11에 나타내었다.

$k'$ 을 사용하여 해석한 그림 11의 경우와 기존의 parameter인  $W$  값을 사용한 그림 7의 경우를 비교하여 보면  $k'$ 의 경우는 공정중  $f_s$ 의 변화에 따른 영향을 식(9)를 통해 수용함으로써 실험결과를 보다 정확히 해석할 수 있음을 알 수 있다.

변화된 정련분배계수를 이용하여 상태도상에 cake

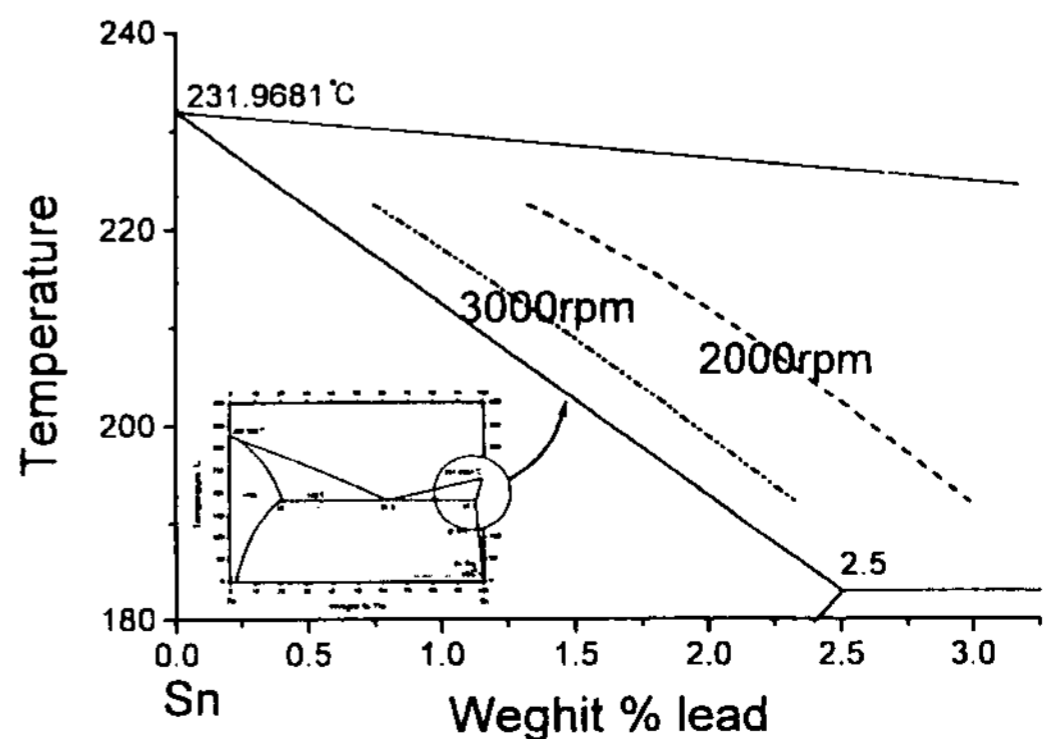


Fig. 12. Solidus shifting by RPM during melting.

의 성분을 표시해보면 그림 12와 같이 공정의 실질적 고상선(effective solidus)이 고·액 공존구간으로 이동됨을 알 수 있다.

이를 이용하면 고·액 공존구간에서 액상분리에 미치는 회전력의 영향을 정량적으로 예측이 가능하다. 그림에서 알 수 있듯이 회전수가 증가할수록 평형상태도에 근접하며, 따라서 정련효과도 우수하여짐을 알 수 있다.

승온 속도의 영향

압력효과가 배제된 승온속도에 따른 정련도의 영향을 고려하기 위하여 Differential thermal analysis(DTA)를 이용하였다. DTA 곡선은 같은 승온 조건에서 sample cell과 reference cell사이 형성되는 온도차이를 측정함으로써, 고상선과 액상선의 온도결정이 가능할 뿐만 아니라 상태도의 형태에 대한 정보도 포함한다[5]. 이를 이용하여 승온속도를 5°C/분과 20°C/분으로 달리하여 상태도의 변화를 살펴보았다. DTA cells의 heat flow에 대한 수학적 모델은 CHEN & HUANG이 제안한 식을 이용하였다[6]. 이식을 이용하여 DTA곡선을 고상분율에 따른 온도의 곡선으로 변환할 수 있다.

그림 13에 DTA곡선으로부터 얻은 melting곡선을 lever rule에 의한 melting곡선과 비교를 하였다. 위의 값을 이론적 예상치로 가정하고, 실제 F.M.방법으로 실험하여 얻은 결과를 함께 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 lever rule에 의한 곡선은 평형상태의 melting을 나타내기 때문에 완전한 확산과 상변태를 수반한다. 따라서 이 곡선은 평형상태도에서 얻을 수 있는 온도와 분율을 나타내게 된다. 그러나 승온속도가 증가함에 따라 고상의 분율은 평형조건을 따라가지 못하게 된다. 그림 14는 DTA melting 곡선으로부터 얻은 고·액분리 정도를 이용하여 상태도상에서 고상선

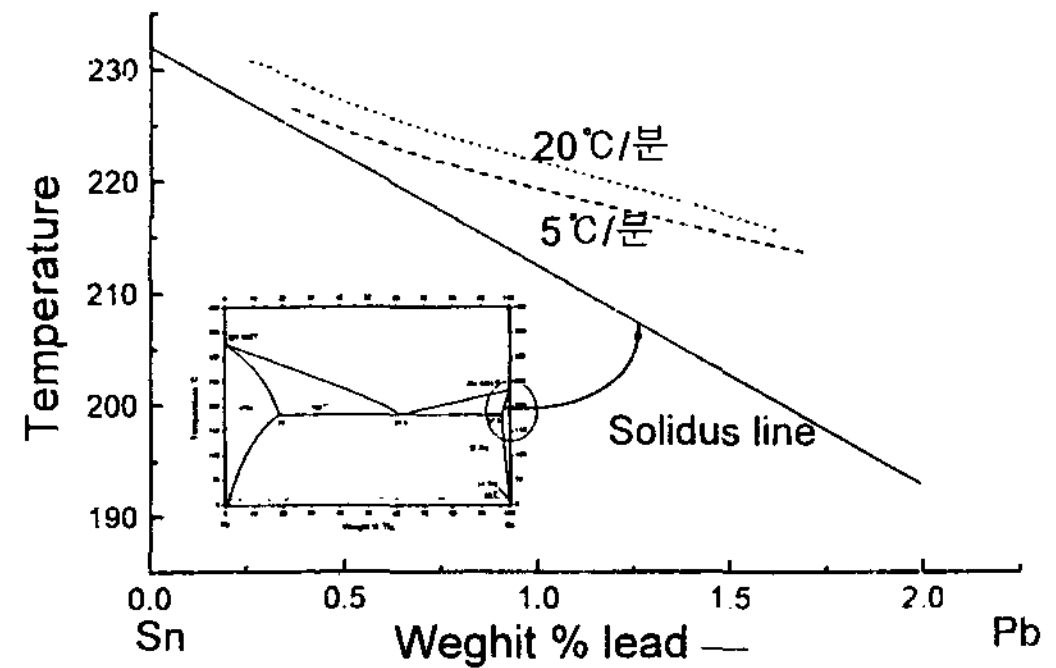


Fig. 14. Solidus shifting by heating rate change.

의 변화를 나타내었다. 이 결과는 고체내의 solute diffusion은 승온속도가 빠를수록 어려워지므로 승온속도가 증가함에 따라 고상의 조성이 고상선을 따르지 못하고 고·액 공존 구간으로 이동됨을 보여준다.

즉, melting시 승온속도가 증가함에 따라 실제적 고상선은 변하게된다. 이를 정량적으로 예측하기 위하여 일정온도에서 승온속도에 대한 실제 분배계수값을 '유효분배계수, k''라 정의하고 승온 속도에 따른 변화를 그림 15에 나타내었다.

0.1°C/min, 0.5°C/min의 승온 속도에 대한 결과는 Fractional melting방법에 의해 얻어졌으며, 5°C/min, 20°C/min의 승온속도에 대한 값은 DTA로 얻어진 결과를 이용하였다. 그림에서의 직선관계와 승온속도가 0에 가까워질 때 k''/k=1이됨을 고려하면, 다음과 같이 유효분배계수를 정의할 수 있다.

$$k'' = k + (\text{effect of heating rate}) \tag{11}$$

$$= k + a k \log \left( \frac{dT}{dt} + 1 \right)$$

이 경우 상수 a 값은 그림 15의 기울기로부터 계산

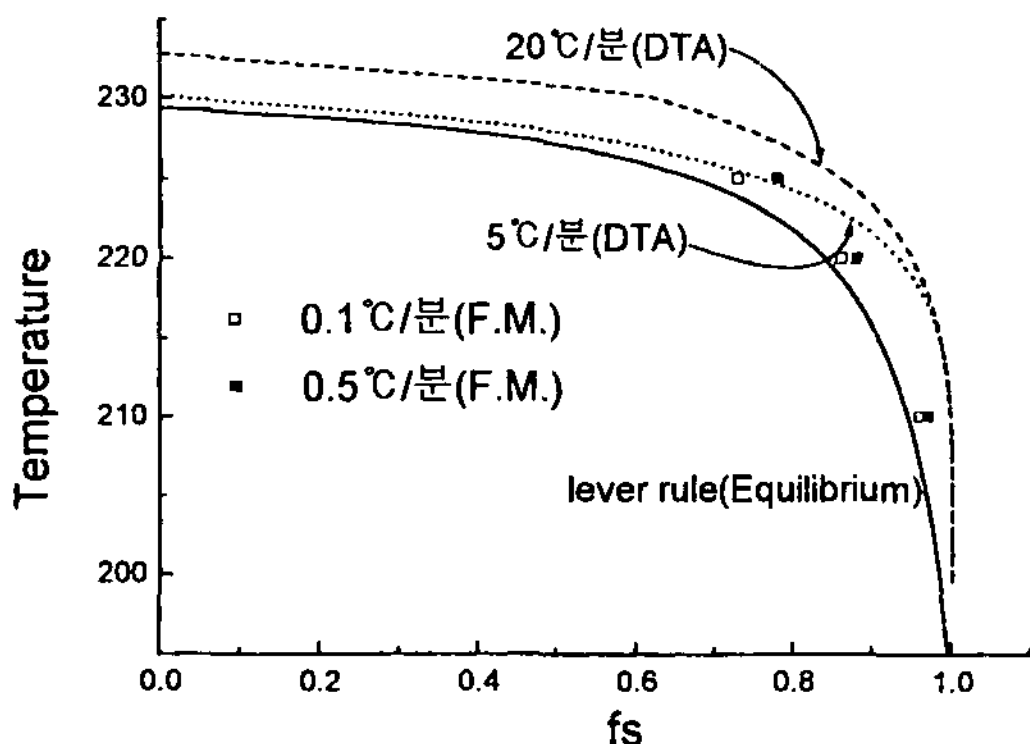


Fig. 13. Change of melting curve according to heating to heating rate.

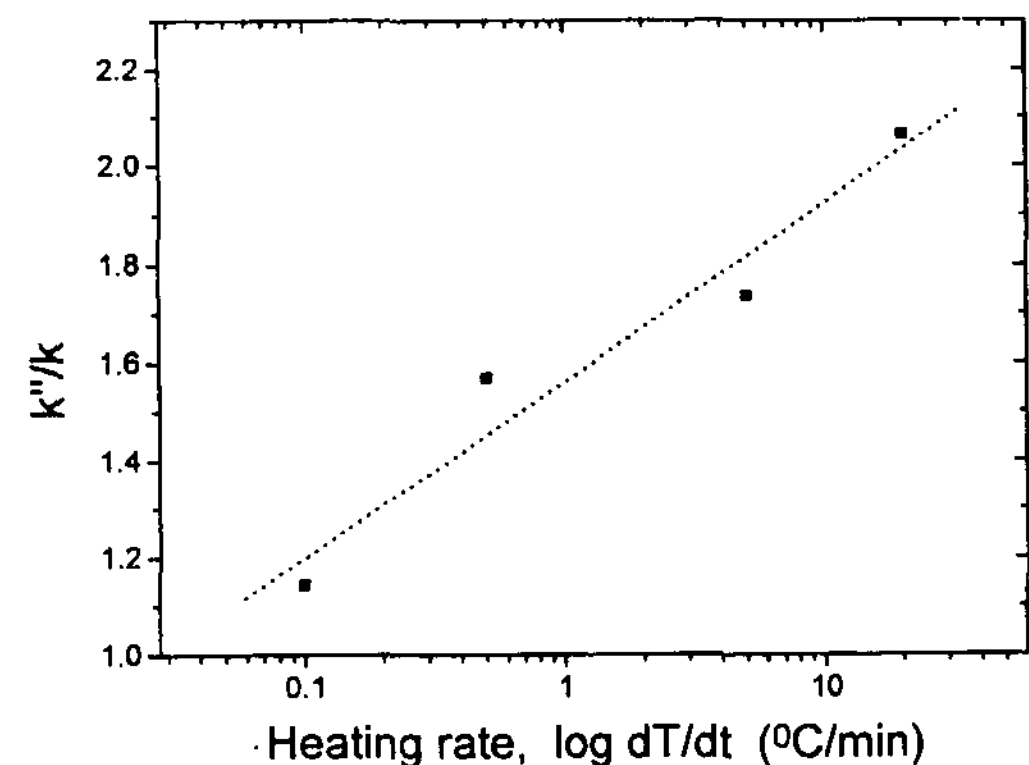


Fig. 15. Change of k''/k according to heating rate.

하여 0.363을 얻을 수 있었다

따라서 승온속도가 변함에 따라 정련도가 변하게 됨을 정량적으로 예측할 수가 있고, 그 결과 유효분배 계수  $k'$  값은 승온속도가 증가함에 따라서 커지게 됨을 알 수 있다.

최종적으로 원심력과 승온속도가 정련분배계수에 미치는 영향은 두 영향이 상호 독립적이라고 가정하면 식(8)의 원심력효과에 의한 항과 식(11)의 승온속도효과에 의한 항의 합으로 표시함으로써 정량적으로 표현할 수 있다.

$$k' = k + (\text{effect of force}) + (\text{effect of heating rate})$$

$$k + \frac{\exp(-\alpha P)}{\exp(-\alpha P) + \frac{1 - C_o/C_L}{C_o/C_L - k}} (1 - k) \quad (12)$$

$$+ 0.363 k \log\left(\frac{dT}{dt} + 1\right)$$

식(12)는 회전력과 승온속도에 따라 cake의 조성과 분리되는 액상의 양이 달라짐을 이용, 실질적인 액체 대 고·액공동체간의 분배계수를 정의한 것으로 이를 통해 F.M.중의 공정변수인 회전력과 승온속도의 정련

도에 미치는 영향을 정량적으로 예측할 수 있다. 더우기 본 식은 F.M.공정 외에도, 반응용가공에서의 승온속도에 따른 고·액분율에 대한 이해에도 도움을 줄 수 있을 것이다.

REFINING OF SILICON BY F.M.

Si정련을 위한 F.M. 실험에 사용된 starting 물질은 금속급Si(MG-Si)으로 98%이상의 순도를 갖고 있으며 포함된 각 불순물의 종류와 농도는 다음 Table 1과 같다.

태양전지의 효율을 낮추지 않는 최대 허용 불순물의 농도는 각 불순물 원소에 따라 차이가 나며 여러 불순물이 동시에 존재하는 경우에는 상승 또는 상쇄 효과를 나타내기도 한다. 이처럼 최대 허용 불순물의 농도가 효율을 평가하는데 절대적인 기준이라 할 수는 없지만 이를 근거로 실험적 결과를 상호 비교하여 대략적인 판단 기준을 설정할 수는 있다. 실험결과를 그림 16에 정리하였다.

그림에서 점선으로 각 불순물들의 최대 허용불순물 농도를 표시하였다. ICP분석결과 Mn, Ni, Cr등은 최대허용 농도보다 훨씬 낮은 농도의 불순물이 존재함을 알 수 있다.

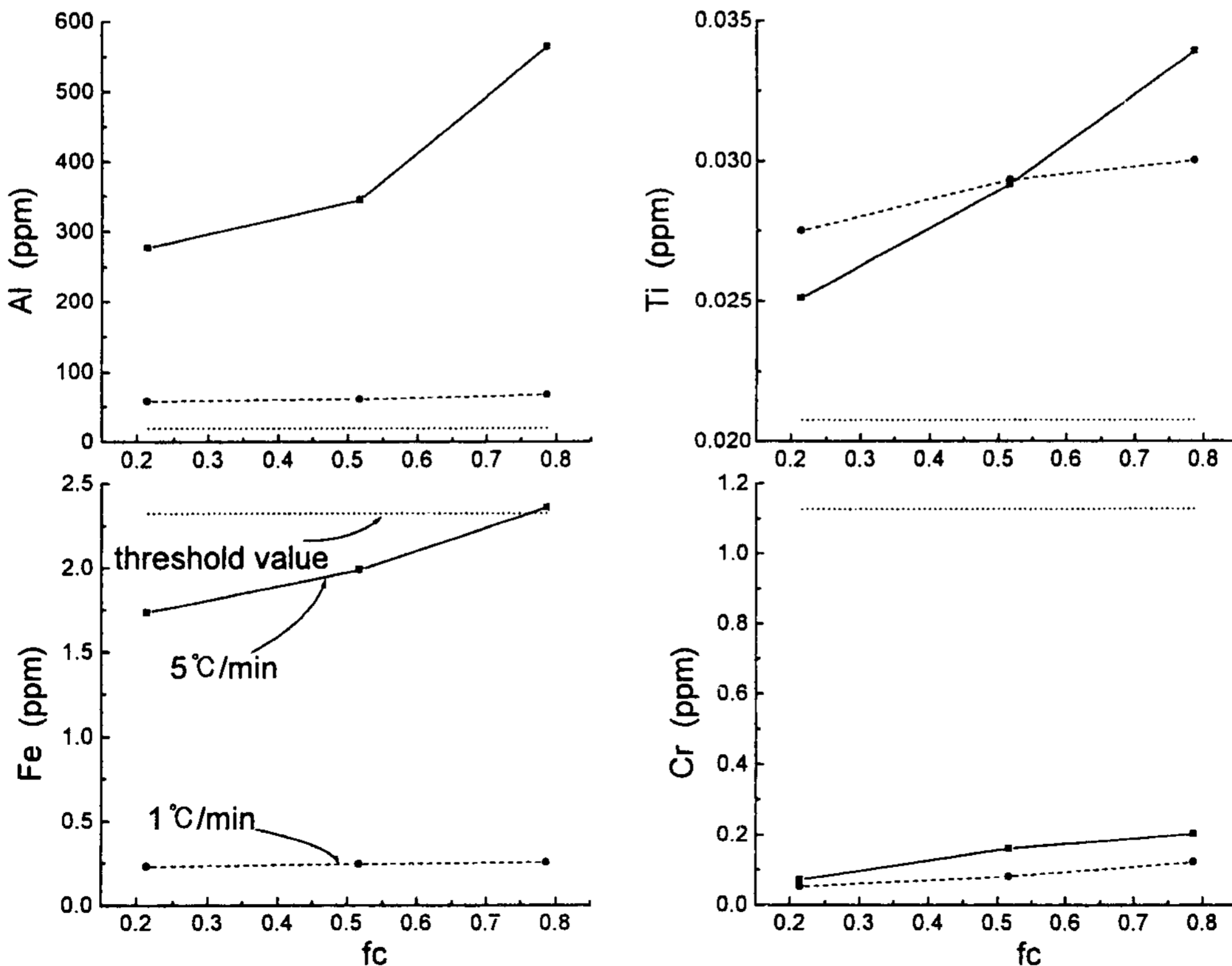


Fig. 16. Variation of impurity concentration with cake fraction.



Table 1. Impurity concentration of MG-Si

	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	Ti
MG-Si	4530	306	3082	192.1	198.1	790.3
$\rho$ : resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )	$8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$					

그림 17에 각 불순물들의 정련도와 평형분배계수값을 표시하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 k값이 적은 불순물일수록 우수한 정련효과가 있음을 알 수 있다.

그림 18은 F.M. 실험을 통해 얻은 고상분율에 따른 Si내의 불순물의 양을 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 초기 장입량의 50%이상

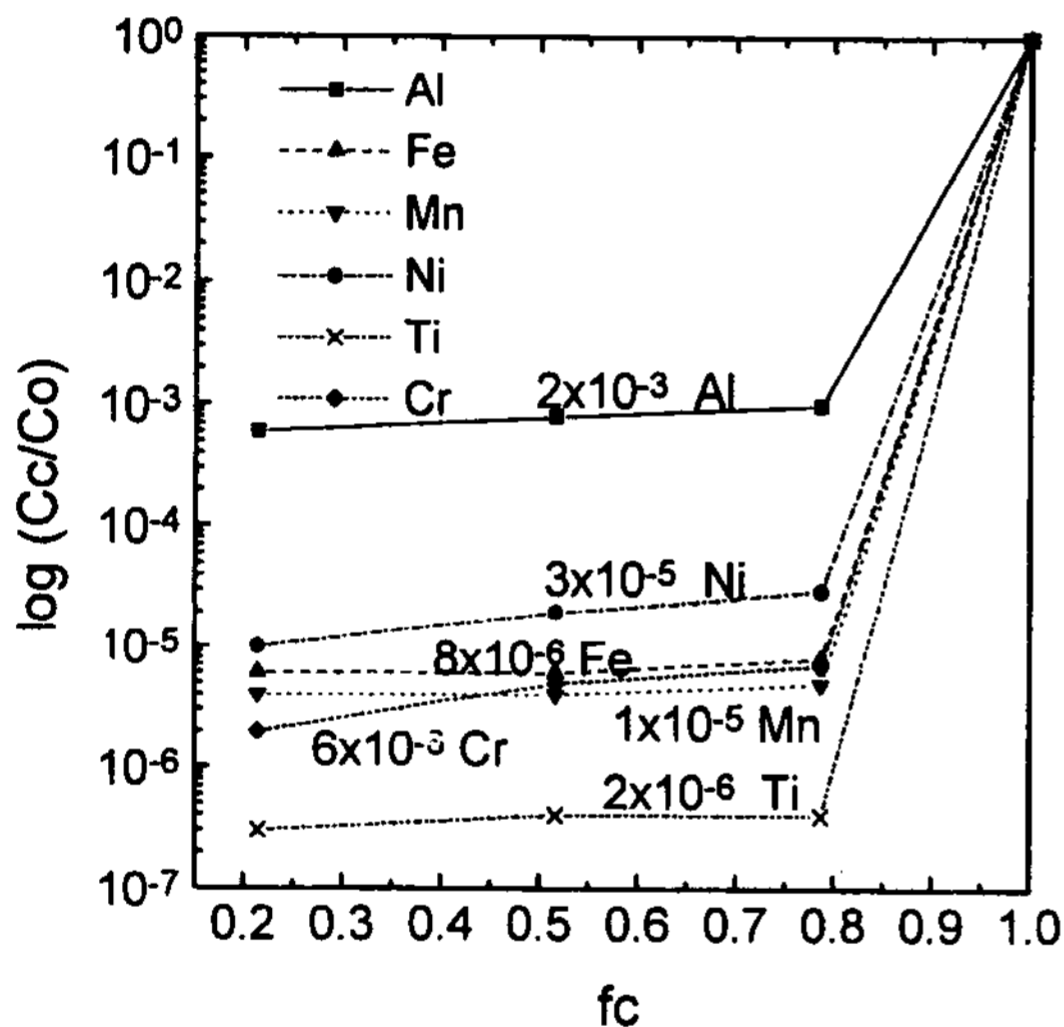


Fig. 17. Experimental refining ratio vs cake fraction.

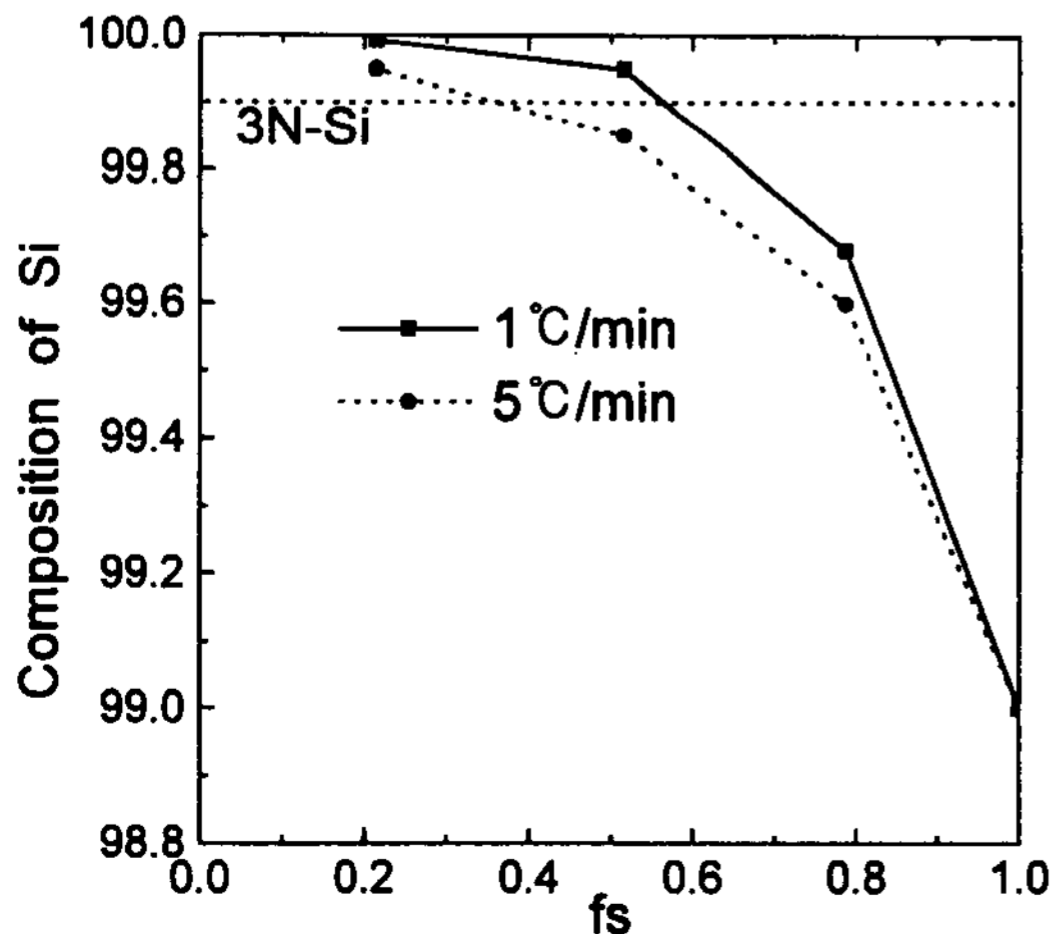


Fig. 18. Refining of Si according to fraction solid.

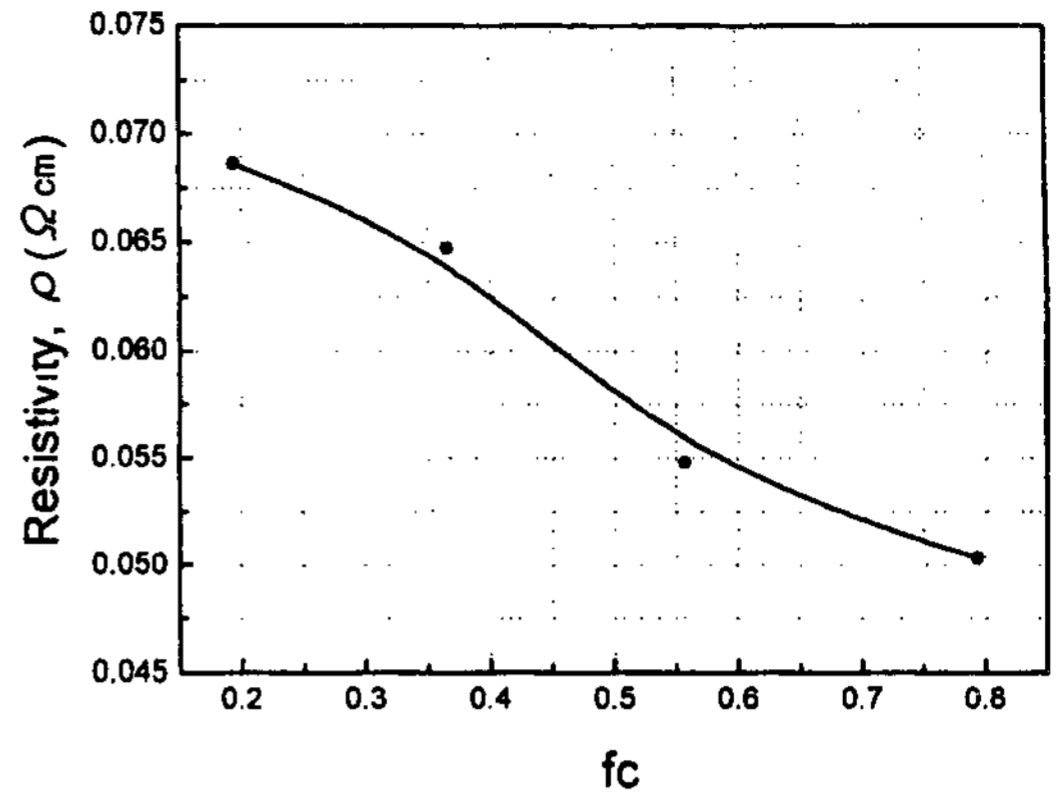


Fig. 19. Variation of resistivity with cake fraction.

서 99.9% Si을 얻을 수 있었으며 20%정도에서는 99.99% Si을 얻었다. 따라서 저렴한 가격의 금속급 Si을 원소재로 사용하여 단 한번의 F.M.에 의한 정련을 행함으로써 Si내의 불순물 농도는 태양전지 제조시 허용되는 한계불순물 농도 이하로 낮출 수 있으며 고효율 태양전지의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

정련된 Si의 비저항값을 고상분율에 따라 조사하여 그림 19에 나타내었다. 고상분율이 감소함에 따라 비저항은 증가하였으며 이는 정련이 진행됨에 따라 carrier로 작용하는 불순물의 농도가 감소했기 때문으로 사료된다.

### 5. 결 론

(1) Fractional melting에 의한 정련법의 정련정도는 고·액공동체의 wetness와 승온속도에 주로 의존하며, 이를 정량적으로 분석하기 위하여 새로운 parameter인 정련분배계수 k'값을 제안하였다. 이 값은 실제 공정변수에 따라 변하는 값으로 wetness와 승온속도에 영향받는 공정의 실제 고상선과 액상선의 비를 의미한다.

(2) 정련분배계수를 주요 공정변수인 압력과 승온속도에 대하여 정량적으로 분석한 결과 다음과 같은 최종식을 얻을 수 있었고 이는 회전력을 증가시키거나 승온속도를 낮춤으로써 감소시킬 수 있다.

$$k' = k + (\text{effect of force}) + (\text{effect of heating rate})$$

$$k + \frac{\exp(-\alpha P)}{\exp(-\alpha P) + \frac{1 - C_0/C_L}{C_0/C_L - k}} (1 - k)$$

$$+ 0.363 k \log \left( \frac{dT}{dt} + 1 \right)$$

(3) Fractional melting법에 의해 Si을 정련한 결과, 장입된 98%금속급 Si시편의 50%이상에서 99.9% Si을 얻을 수 있었고, 시편의 20%에서는 99.99% Si까지의 우수한 정련효과를 얻었다.

## 6. 후 기

본 연구는 1996년도 교육부 신소재 학술 연구 지원 사업에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] T. F. Cizelc : "Crystal Growth of Electronic Materials", Ekaldis (ed.) Elsevier Sci Pub. (1985) 185.
- [2] Hopkins, R. H. *et al.* : DOE/JPL 954 331.
- [3] A. C. Lux and M. C. Flemings; Metall. Trans., 10B(1979), p. 79-84.
- [4] 황민규, 윤우영, 김경민, 윤의박, 하기윤 : 대한금속학회지, 31권, (1993) pp.1572-1578.
- [5] A. P. Gray, Analytical Calorimetry (edited by R. S. Potter and J. F. Johnson), pp. 209-218. Plenum Press, New York, U.S.A.
- [6] SINN-WEN CHEN and CHENG-CHIA HUANG : Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 3, pp.417-431(1995).
- [1] T. F. Cizelc : "Crystal Growth of Electronic Materials",