

## Purification of Metallurgical Grade Silicon by Plasma Torch and E-beam Treatment

Jung-Hyun Eum<sup>\*,\*\*</sup>, Sahn Nahm<sup>\*\*</sup>, Kwang-Taek Hwang<sup>\*</sup>, Kyung-Ja Kim<sup>\*</sup>, and Kyoong Choi<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>Icheon Branch, KICET, Icheon 467-843, Korea

<sup>\*\*</sup>Division of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received May 10, 2010; Revised September 1, 2010; Accepted October 7, 2010)

### 플라즈마 토치와 전자빔을 이용한 금속급 실리콘 정제

음정현<sup>\*,\*\*</sup> · 남 산<sup>\*\*</sup> · 황광택<sup>\*</sup> · 김경자<sup>\*</sup> · 최 균<sup>\*†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 이천분원

<sup>\*\*</sup>고려대학교 신소재공학과

(2010년 5월 10일 접수 ; 2010년 9월 1일 수정 ; 2010년 10월 7일 승인)

#### ABSTRACT

Cost-effective purification methods of silicon were carried out in order to replace the conventional Siemens method for solar grade silicon. Firstly, acid leaching which is a hydrometallurgical process was preceded with grinded silicon powders of metallurgical grade (~99% purity) to remove metallic impurities. Then, plasma treatments were performed with the leached silicon powders of 99.94% purity by argon plasma at 30 kW power under atmospheric pressure. Plasma treatment was specifically efficient for removing Zr, Y, and P but not for Al and B. Another purification step by EB treatment was also studied for the 99.92% silicon lump which resulted in the fast removal of boron and aluminum. That means the two methods are effective alternative tools for removing the doping elements like boron and phosphor.

**Key words :** Solar grade silicon, Metallurgical grade silicon, Purification, Plasma treatment, Electron-beam treatment

#### 1. 서 론

실리콘 태양전지는 지표상 가장 흔한 물질 중의 하나인 실리콘을 기반으로 한다는 점과 구조가 간단하여 쉽게 제조될 수 있다는 점에서 가장 먼저 주목을 받았으나 원료인 폴리 실리콘의 가격이 고가이고 그 품질이 최종 태양전지 효율에 미치는 영향이 커서 최근까지 폴리 실리콘을 대신할만한 소재가 제시되지 못하였다. 하지만 태양전지가 차세대 에너지로서 폭 넓게 사용되기 위해서는 기존의 발전단계에 상응하는 값싼 태양전지의 제조를 통하여 그리드-패리티(Grid-parity)에 도달될 수 있도록 전력 생산비용이 충분히 낮아져야 한다. 따라서 실리콘 태양전지의 저가화를 이루기 위해서는 전체 셀 제조비용의 40% 이상을 차지하는 실리콘 원료의 제조 비용을 낮추는 것이 핵심이 될 수 밖에 없다.<sup>1,2)</sup>

현재 폴리실리콘 제조법으로 가장 널리 쓰이는 방법은 Siemens 법으로 실리콘 원료를 염산과 반응시켜 실란

가스화 한 후 증류를 통하여 고순도화하고 열분해 및 수 소환원 과정을 거쳐 고순도의 폴리 실리콘으로 석출시키는 방법이다. 이러한 방법은 기본적으로 증류 과정에 거 대한 시설을 필요로 하고 높은 석출온도로 인하여 전력 소비가 많은 것이 한계로써 이로 인하여 생산 비용이 높아져서 비용 측면에서 어려움을 갖고 있다.<sup>3)</sup> 최근에는 저순도 원료인 금속급 실리콘을 간단한 공정을 거쳐 고순도화 하려는 연구가 본격적으로 시행되어 일부 결실을 보기 시작하였다.<sup>4,5)</sup> 최근의 연구<sup>6)</sup>에 따르면 적절한 원료의 선택과 공정의 최적화를 통하여 최저 제조 단가를 5.71 Euro/kg까지 낮출 수 있다고 보고하였다. 이는 제조단가 면에서 Siemens 법의 1/3에 불과한 것이고 제조에 소요되는 전력량 면에서도 1/10에 해당된다. 금속급 실리콘을 태양전지용으로 사용하기 위한 저비용 정제법에 대해 연구는 근본적으로 일방향 응고를 통한 불순물의 편석 제거에 근거하고 있다. 그러나 이런 방법 만으로는 편석 계수 (segregation coefficient)가 큰 도핑 원소인 B, P, Al 등의 제거가 불가능하여 효율적인 원료의 사용에 제한이 있다.

본 연구에서는 금속급 실리콘을 정제하기 위하여 실리콘 분말을 산처리 한 후, 플라즈마 및 전자빔을 이용하여 실리콘 내 불순물을 제거하고자 하였다. 특히, 일방향 응

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyoong Choi

E-mail : knchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-31-645-1456 Fax : +82-31-645-1493

**Table 1.** Experimental Conditions of Electron Beam Treatment

Experiment	E-beam power	E-beam size (mm <sup>2</sup> )	Treatment time (min)	Vacuum
1	7 kV, 300mA	3×4	8	2.0×10 <sup>-4</sup> Torr
2	7 kV, 200 mA	1×4	8	2.0×10 <sup>-4</sup> Torr

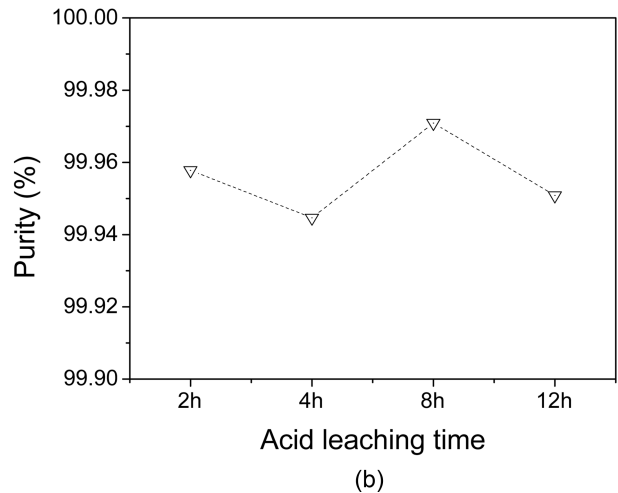
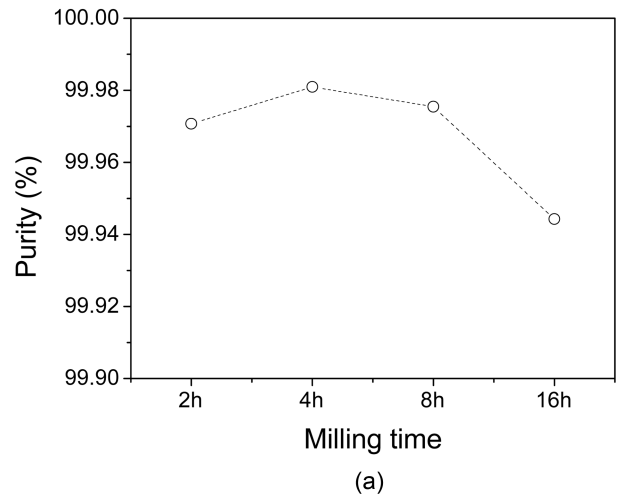
고로는 제거가 불가능한 B와 P를 효과적으로 제거할 수 있는지에 대하여 실험적인 근거를 제시하고자 하였다.

## 2. 실험방법

실리콘 원료로는 Aldrich 사에서 제공하는 금속급 실리콘 럼프를 사용하였는데 그 순도는 98.5%이었고 실리콘 내부에 포함된 불순물 농도는 이전의 연구에서 제시된 바 있다.<sup>6)</sup> 산처리 효과를 증대시키기 위하여 유발을 이용하여 실리콘 럼프를 1차 파쇄한 후 플레너터리 밀(Planetary mill, Fritsch Pulverisette P-5)을 이용하여 2차 분쇄하였다. 2차 분쇄 시 실리콘 카바이드 불과 실리콘 분말을 500 ml의 질화 실리콘 도가니에 9:1의 비율로 넣고 용매(3% HCl)를 채워 습식 분쇄하였다. 분쇄된 실리콘은 시약급의 염산과 불산을 1:4로 섞은 50% 수용액에서 60°C 중탕으로 산처리하여 분말에 포함된 불순물들을 제거하였다. 얻어진 실리콘 분말은 탈이온수로 세척한 후 섭씨 80도에서 건조시켰다.

건조된 분말을 대기압의 알곤 분위기 하에서 30 kW의 고출력 플라즈마 토치(Tekna PL-35)를 통과시켜서 플라즈마 처리하였다. 산처리된 실리콘 분말을 일정한 간격으로 합성기 내부에 주입한 후 플라즈마 토치를 거쳐 입자 크기에 따라 3단계의 사이클론을 거쳐서 분말 상태로 수거하였다. 플라즈마 처리 시 조건은 voltage와 current가 각각 6 kV, 4 A이었으며, 분말 공급용 바이브레이터의 frequency(feeding rate)를 100~130 (300~400 g/h)으로 변경하며 진행하였다. 전자 빔 용융 실험에는 원료로써 3에서 10 미리의 불규칙한 형태의 실리콘 럼프를 사용하였는데 출발 원료의 순도는 99.92%로 분석되었다. 먼저 30 ml의 쿼츠 도가니에 40~50 g의 실리콘 럼프를 담고 탄소 도가니와 구리 도가니에 차례로 얹어서 3 kW 출력의 전자 빔 용융 장치(VEV-701, VTS)에 넣고 전자 빔의 모양과 출력을 Table 1과 같이 변화시키면서 실리콘을 용융시켰다.

플라즈마 처리된 실리콘 분말의 입도와 정제 효과와의 연관성을 알아보고자 비표면적 분석기(BEL Japan, Belsorp-mini II)를 이용하여 실리콘 분말의 비표면적을 측정하여 평균 입자 크기를 환산하였다. 또한 정제된 실리콘의 순도는 ICP-MS(Perkin Elmer, DRC II)와 ICP-OES(Perkin



**Fig. 1.** Change of silicon purity with (a) milling time and (b) acid-leaching time.

Elmer, Optma 3300DV)를 이용하여 정량 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산처리(Acid leaching)

금속급 실리콘으로부터 산처리를 통해 대부분의 금속 불순물을 제거할 수 있었으나 phosphorous와 boron과 같은 도핑 원소는 거의 제거가 되지 않았다. 이는 대부분의 금속 불순물들이 입체나 표면에 존재하여 산과의 반응을 통해 쉽게 용해되어 나오는데 반하여 도핑 원소는 실리콘 격자 내에 상당한 양이 존재하기 때문이라 생각된다. 금속 불순물은 전체적으로 95% 이상의 높은 제거율을 보였으며 특히 Fe와 Al의 제거에 효율적이었다. 밀링 시간을 달리하여 산처리를 한 결과(Fig. 1(a)) 4시간 동안 밀링하였을 때 가장 높은 순도를 얻을 수 있었다. 앞선 연구에서 제시되었던 바<sup>7)</sup>와 같이 일반적으로 밀링 시간이

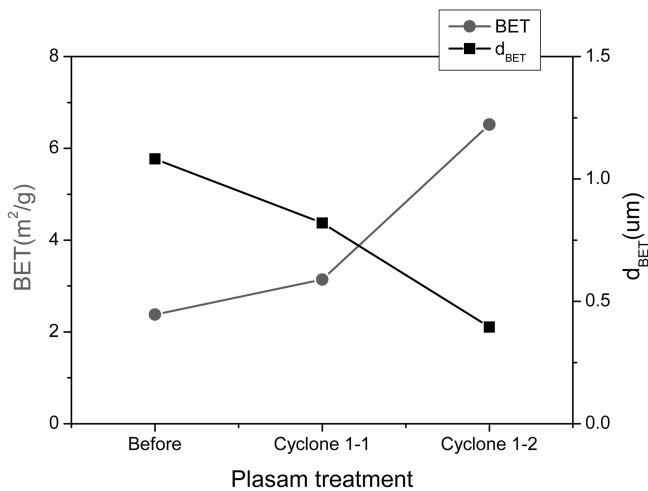


Fig. 2. Average particle size change of silicon powder before and after plasma treatment measured by BET.

증가할수록 입자 크기가 작아지면서 산처리 효과가 좋아 지지만 이번 연구에서는 밀링 시간이 4시간까지는 불순물이 감소하였으나 16시간 이상에서는 불순물의 함량이 증가하였다. 특히 잔존하는 불순물을 보면 출발원료에서는 존재하지 않던 Zr, Y, Cu 등이 주요 불순물로 존재함을 알 수 있다. 이는 밀링 동안에 실리콘 카바이드 불과 질화 실리콘 도가니 사이의 충돌로 인하여 불순물이 계속 혼입되어 들어가는 것으로 판단되며 적절한 그라인딩 미디어의 선택과 밀링 시간의 조절을 통하여 최적화 될 수 있을 것으로 보인다. 한편, 산처리 시간의 경우에는 Fig. 1(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 4시간부터는 큰 변화가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

### 3.2. 플라즈마 처리(Plasma treatment)

플라즈마 처리는 수 천도이상 고온의 플라즈마에 실리콘을 반응시켜 불순물을 제거하는 방법이다.<sup>4)</sup> 플라즈마 처리시 O<sub>2</sub>나 H<sub>2</sub>O 등 산화 분위기를 이용할 경우 효과적으로 boron을 제거할 수 있다고 알려져 있다.<sup>5)</sup> 본 실험에서는 실리콘 분말을 Ar 플라즈마 토치에 통과시켜 순간적으로 증발시켰다가 제트를 통과하면서 응축되는 과정에서 증기압이 높은 가스들이 제거되면서 정제되는 것으로 추정된다. 플라즈마 실험에 사용된 실리콘은 질화 실리콘 용기와 탄화 실리콘 볼 매체를 써서 4시간 동안 밀링한 후 산처리한 실리콘 분말로 최종 순도가 99.94% 인 샘플이다.

Fig. 2의 Cyclone 2-1과 2-2는 첫 번째 챔버의 벽과 바닥에서 각각 채취된 실리콘 샘플을 의미한다. 상대적으로 벽면에 붙은 실리콘 분말의 크기가 바닥의 것보다 작은 것을 알 수 있다. 이러한 크기의 차이에도 불구하고 최종적인 실리콘의 순도는 99.97~99.98%로 큰 차이를 보이지

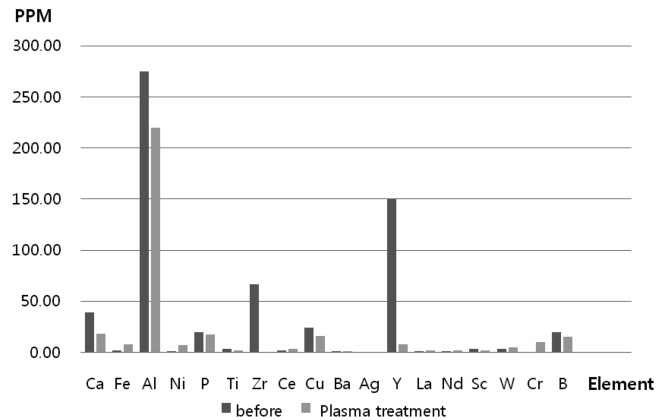
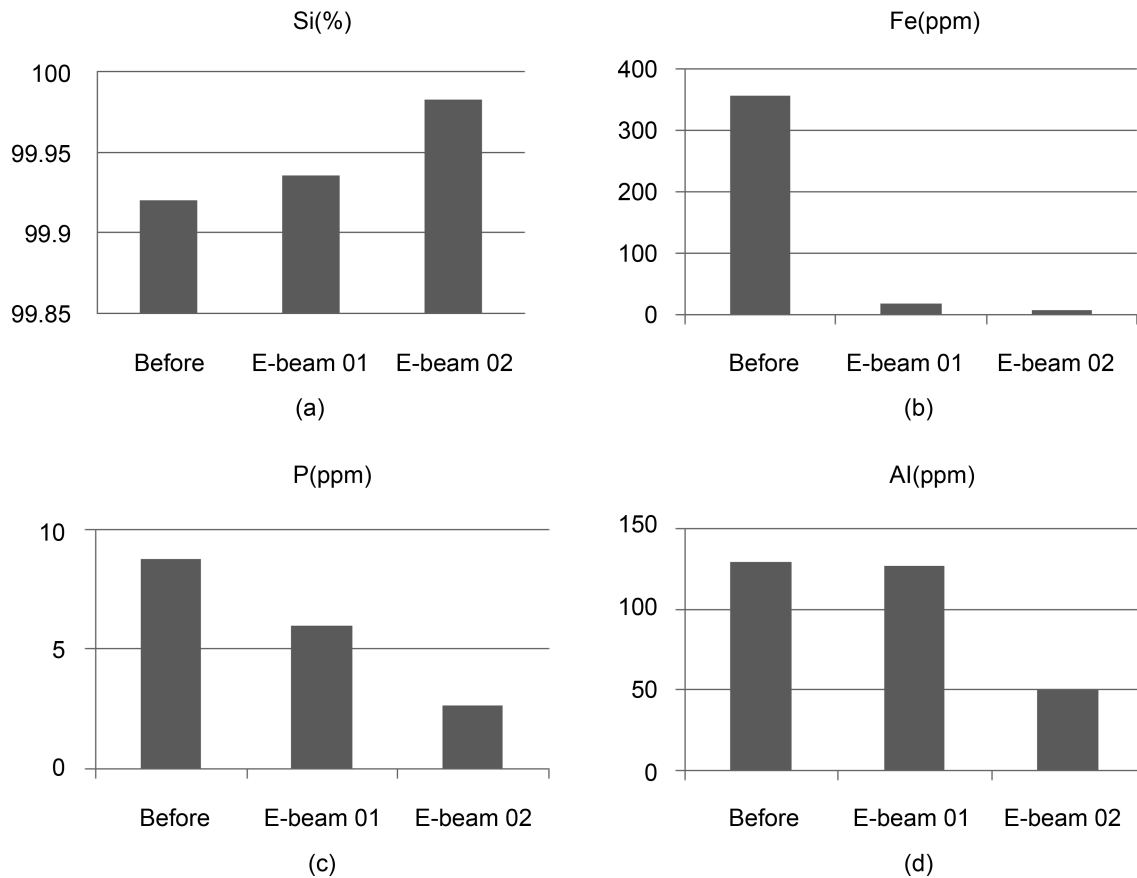


Fig. 3. Impurity concentration profile of acid-leached silicon powder and after plasma treatment measured by ICP-MS.

않았다. 플라즈마 처리 전 후의 불순물 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Ca, Zr, Y 등의 원소가 효과적으로 제거됨을 확인할 수 있었으며 특히 산처리로 제거가 어려웠던 boron의 제거에도 상당한 효과가 있었다. 플라즈마 처리 전후 실리콘 분말의 평균 입자크기는 1.2 μm로부터 0.6 μm 전후로 작아지는 경향을 보였으며(Fig. 2), 각각에 대하여 불순물에 대한 정량분석을 한 결과 입자크기에 상관없이 플라즈마 처리 후 전체적으로 순도가 향상됨을 확인할 수 있었다.

### 3.3. 전자빔 처리(Electron beam treatment)

전자빔 처리는 높은 에너지의 전자빔을 이용하여 실리콘을 녹여 내는 방법으로 고진공에서 진행되므로 휘발성 원소를 승화시켜서 제거할 수 있으며, 특히 진공분위기에서 Phosphorous를 P<sub>2</sub>의 형태로 가스화하여 제거할 수 있다는 보고가 있다.<sup>8,9)</sup> 전자빔 처리 후 정량 분석한 결과, 플라즈마 처리와 마찬가지로 Fig. 4에 나타난 바와 같이 Fe, Mn과 같은 주요 금속 불순물의 제거에 상당한 효과가 있었다. 전자빔 용융 전 실리콘의 순도는 99.92%이었으며, 각각 전자 빔의 크기를 달리하여(Table 1) 실리콘 덩크를 8분간 용융 시킨 후의 전체 농도는 99.94%와 99.98%로 실리콘 내 잔류 불순물 제거 효과는 19%, 79%로 평가되었다. 전자 빔의 크기만으로 제거 효과가 4배 이상의 차이를 보이는 것은 특기할 만한 사항으로 불순물의 제거 효과가 전체 출력이 아닌 빔의 강도와 관련되어 있음을 의미한다. 즉, 실험 1과 실험 2는 전체적인 빔의 출력은 실험 1이 1.5배 강하지만 실험 2가 빔의 크기가 1/3로 작으므로 단위 면적당 빔의 강도는 실험 2의 조건에서 실험 1보다 2배 강하다. 따라서 보다 강한 전자빔에 노출됨으로써 불순물이 더 효과적으로 제거되어 최종적인 불순물의 함량이 더 적어지는 것을 확인할 수 있



**Fig. 4.** Change of silicon (a), iron (b), phosphorus (c), and aluminum (d) concentration from 99.92% silicon lump treated by a 3 kW electron beam in vacuum.

었다. 장시간 전자 빔에 실리콘이 노출되면 용융된 실리콘에서 불순물 제거됨과 동시에 실리콘 자체의 손실이 늘어나므로 강한 전자 빔으로 빠른 시간 내에 용융 처리하는 것이 가장 중요한 기술이 될 수 있다.

개별 원소들의 함량 변화를 보면 Fe나 Mn과 같은 전이 원소들이 효과적으로 제거되어 원래 농도의 1%까지 감소되는 것에 반하여 Ti, Al 등은 50% 안팎의 제거 효과를 보인다. 가장 중요한 도핑 원소인 P의 경우에는 70%까지 제거됨을 확인하였다. 따라서 전자 빔에 의한 실리콘 내의 불순물 제거 효과는 거의 대부분의 불순물 원소에 대하여 매우 효과적인 방법임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

금속급 실리콘을 산처리에 이어 플라즈마를 통해 태양 전지용 실리콘으로 정제하는 실험을 실시하였다. 금속급 실리콘 럼프를 planetary mill을 이용하여 밀링한 후 산처리하여 99.94% 이상의 순도를 얻을 수 있었다. 산처리를 통한 정제는 금속 불순물의 제거에는 상당히 효과적이거나 도핑 원소의 제거에는 효과가 적으므로, 산처리한 실리콘

분말을 고출력 플라즈마 토치를 이용하여 재처리하였다. 그 결과 Y, Zr과 같은 일부 금속에 대해서는 95% 이상의 높은 제거 효과를 거둘 수 있었으며, 산처리로 제거가 어려운 boron의 경우에도 30%까지 제거가 가능하였다. 한편, 전자빔으로 실리콘 럼프를 처리한 경우에도 플라즈마와 마찬가지로 금속 불순물에 대하여 높은 제거율을 보였으며, Phosphorous를 70%까지 제거할 수 있었다.

#### REFERENCES

1. S. Pizzini, M. Acciarri, and S. Binetti, "From Electronic Grade to Solar Grade Silicon : Change and Challenges in Photovoltaics," *Phys. Stat. Sol.*, **202** 2928-42 (2005).
2. K. Peter, R. Kopecek, A. Soiland, and E. Enebakk, "Future Potential for SoG-Si Feedstock from Metallurgical Process Route," In: Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1-5 Sep, Valencia, Spain, 2008.
3. H. Y. Kim, "Preparation of Polysilicon for Solar Cells," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **46** 37-49 (2008).
4. Y. Delannoy, C. Alemany, K.-I. Li, P. Proulx, and C. Trassy, "Plasma-refining Process to Provide Solar-grade Silicon," *Mater. Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **72** 69-75 (2002).

5. S. Martinuzzi, I. Periachaud, C. Trassy, and J. Degoulange, "n-Type Multicrystalline Silicon Wafers Prepared from Plasma Torch Refined Upgraded Metallurgical Feedstock", *Prog. Photovolt : Res. Appl.*, **17** 297-305 (2009).
6. E. Centurioni, D. Iencinella, C. Bronzoni, and F. Bonafe, "A Simplified Process and Equipment for Upgraded Metallurgical Silicon", Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp.21-25 Sep., Hamburg, Germany, 2009.
7. J. H. Eum, H. S. Jang, H. T. Kim, and K. Choi, "Silicon Purification Through Acid Leaching and Unidirectional Solidification," *J. Kor. Crystal Growth Cryst. Technol.*, **6** 232-36 (2009).
8. C. P. Khattak, D. B. Joyce, and F. Schmid, "A Simple Process to Remove Boron from Metallurgical Grade Silicon," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **74** 77-89 (2002).
9. J.C.S. Pires, J. Otubo, A.F.B. Braga, and P.R. Mei, "The Purification of Metallurgical Grade Silicon by Electron Beam Melting", *J. Mater. Proc. Tech.*, **169** 16-20 (2005).