

칼슘 添加-熔融 金屬級 실리콘의 王水 浸出에 의한 鐵과 磷의 除去[†]

司空成大 · *孫濠祥*

慶北大學校 金屬新素材工學科(현 GRM), *慶北大學校 金屬新素材工學科

Removal of Iron and Phosphorus from Metallurgical Grade Silicon by Melting with Ca and Aqua Regia Leaching[†]

Seong-Dae Sakong and Ho-Sang Sohn*

GRM, Chungbuk 395-902, Korea

*Dept. of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

요 약

금속급 실리콘(MG-Si)에 Ca를 첨가하여 Ar 분위기 중의 1500 °C에서 용융하고, 10 °C/min의 속도로 상온까지 응고하여 왕수로 침출하였다. 본 연구에서는 금속급 실리콘 중의 Fe와 P의 제거에 미치는 Ca 첨가의 영향과 산 침출 조건의 영향에 대하여 조사하였다. Ca 첨가에 의해 MG-Si의 결정립계에 CaSi₂상이 생성되고, CaSi₂상 내에 FeSi₂상이 석출된 것을 확인하였다. 이러한 CaSi₂상 등의 생성에 의해 600~850 μm 크기의 MG-Si에서도 30 % 이상의 왕수를 이용한 침출로 Fe의 97%, P의 66%까지 제거할 수 있었다.

주제어 : 태양전지, 철, 인, 칼슘, 왕수, 침출

Abstract

Metallurgical grade silicon(MG-Si) was melted with Ca at 1500 °C under Ar atmosphere. The sample was cooled at 10 °C/min to room temperature and leached in aqua regia. In the present study, the effect of Ca addition and conditions of acid leaching on removal of Fe and P in MG-Si were investigated. CaSi₂ phase was formed at the grain boundary of MG-Si by melting with Ca. Also FeSi₂ phase was precipitated in CaSi₂ phase. By the formation of CaSi₂ phase, 97 % of Fe and 66 % of P were removed from Ca added MG-Si with the particle size of 600~850 μm by aqua regia(more than 30 %) leaching.

Key words : Solar cell, Iron, Phosphorus, Calcium, Aqua regia, Leaching

1. 서 론

태양광 발전은 깨끗하고 무한한 에너지의 이용이라는 측면에서 주목받고 있으며, 최근 급격한 유가상승과 환경오염에 대한 관심이 커지면서 그 수요가 급증하고 있다. 다결정 실리콘을 이용한 태양 전지는 태양 에너지로부터 전기 에너지로의 변환효율이 뛰어나고 신뢰성이 높아 전체 태양광 발전량의 90 % 이상을 차지하고 있다.

이러한 다결정 실리콘은 반도체 제조 공정의 부산물로부터 충당되어 왔으나, 태양전지 수요 증가와 함께 공급부족을 겪으면서 태양광 산업 발전이 차질을 빚고 있는 실정이다.¹⁾ 따라서 상대적으로 값이 싼 금속급 실리콘(MG-Si, metallurgical grade silicon, > 98 %)을 야금학적인 방법에 의해 태양전지가 요구하는 순도(7 N)까지 정제할 수 있다면 낮은 비용으로 실리콘을 공급하는 것이 가능할 것이며, 현재 이에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.²⁾

실리콘 중의 불순물을 야금학적으로 제거하는 방법에는 여러 가지가 제안되어 있으나, 일방향 응고시 고상

[†] 2011년 7월 21일 접수, 2011년 8월 10일 1차수정

2011년 9월 1일 수리

*E-mail: sohn@knu.ac.kr

으로의 평형분배계수 (M)/<M>가 낮은 Fe, Ti, Cu, Al, Ni, Cr, V 등은 일방향 응고 정제에 의해 태양전지용 실리콘(SOG-Si, solar grade silicon)에서 요구하는 수준까지 제거 가능하다. 특히 Fe의 경우 평형분배계수가 6.4×10^{-6} 이므로 1회의 응고정제에 의해 6~10 µg/kg 까지 낮추는 것이 이론적으로는 가능하다.³⁾ 저자 등의 전 연구⁴⁾에서 0.076 mm/min의 속도로 1회의 일방향 응고정제에 의해 초기농도가 약 1300 mg/kg인 Fe를 10 mg/kg 까지 제거하였다. 그러나 공업용 MG-Si 중의 Fe 농도는 약 1000~1500 mg/kg이며, SOG-Si 중 Fe의 허용농도는 약 800 ng/kg으로 알려져 있기 때문에 일방향 응고에 의한 정제를 수회 반복하여야 할 것이다. 따라서 응고 정제의 전 단계에서 Fe의 농도를 약 150 mg/kg 이하로 낮출 수 있다면 1회의 응고 정제에 의해 SOG-Si의 허용농도까지 도달할 수 있을 것이다. 그리고 P의 경우 평형분배계수가 3.5×10^{-1} 으로 매우 높기 때문에 일방향 응고에 의한 제거는 기대하기 곤란하다.

한편 산 침출법은 실리콘이 산에 잘 용해되지 않는 성질을 이용한 에너지 절약형의 저 비용 프로세스로서 응고정제의 예비처리로 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 그러나 산 침출에서는 산 용액에 노출된 실리콘 입자 표면에 존재하는 원소만 침출에 의해 제거될 수 있으므로, 산 침출 등으로 MG-Si의 정련효율을 높이기 위해서는 실리콘을 미분으로 분쇄하여야 하지만, 분쇄 비용과 환경적인 측면에서 불리할 것이다.

따라서 본 연구에서는 MG-Si의 응고과정에서 입계에 2차 상을 생성시키고, 이 2차 상 내에 불순물을 석출시킬 수 있는 것으로 알려진⁵⁾ Ca를 첨가하여 용융시킨 후, 250 µm 이상의 비교적 입도가 큰 상태에서 산 침출에 의한 Fe와 P의 제거거동에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

시료의 용융은 전 연구²⁾에서와 동일한 것으로, 고주파 유도 용해로(15 kW, 40 kHz)를 이용하였으며, 반응관으로 사용된 석영관(내경 = 110 mm, 길이 = 500 mm)의 상부와 하부에 플랜지를 설치하여 로 내 분위기를 조절할 수 있도록 하였다. 발열용 흑연 도가니(외경 = 100 mm, 내경 = 80 mm, 길이 = 160 mm)를 반응관 내부의 유도코일이 있는 부분에 위치 시켰으며, 흑연 도가니의 외부를 내화포로 감싸서 방열을 방지하였다. 그리고 발열용 흑연 도가니 내에 시료를 장입한 고순도 흑연 도가니(외경=50 mm, 내경=40 mm, 길이=100 mm)

를 설치하였다. 로내 온도 조절용 열전대(R-type, Pt/Pt-13%Rh)는 상부에서 발열용 흑연 도가니와 시료용 흑연 도가니 사이에 삽입하고, PID 온도제어장치를 이용하여 $\pm 2^\circ\text{C}$ 의 범위에서 반응온도를 제어하였다.

140 g의 MG-Si가 채워진 시료용 흑연 도가니(외경 = 50 mm, 내경 = 40 mm, 길이 = 100 mm)를 발열용 흑연 도가니 내에 위치시킨 후 탈산 처리한 고순도 Ar 가스를 아래쪽 플랜지를 통하여 송입하면서 1500 °C 까지 승온하였다. 1500 °C에서 30 분간 유지하여 실리콘을 완전히 용융시키고, 상부 플랜지의 시료 투입구를 통하여 Ca를 0~9 mass% 까지 단계적으로 투입하였다. Ca 투입 후 1시간 동안 유지한 후, 10 °C/min의 속도로 냉각하여 응고 시켰다.

응고가 완료된 후 산 침출을 위해 응고 시편의 가운데 부분을 채취하여 파쇄하였다. 파쇄 한 시편은 표준 망채를 이용하여 250~1000 µm의 범위에서 크기별로 분류하였고, 각각의 시료 3g 을 취하여 30 mL의 왕수에 30 분에서 5 시간 동안 침출 시킨 후 여지를 이용하여 고액 분리하고 증류수로 세척하였다. 여과 후 남은 실리콘은 120 °C에서 10 시간 이상 건조시켜 수분을 제거하였으며, 분석을 위해 불산과 질산의 혼산으로 침출시켰다. 침출액을 분광광도계(UV/Vis spectrophotometer, GENESIS 10 uv)를 이용하여 흡광도법에 의해 P의 농도를 분석하였다. 그리고 Fe는 유도결합플라즈마 원자 방출 분광 광도계(ICP spectrophotometer, Perkin Elmer, Optima 7300DV)를 이용하여 분석하였다.

본 실험에 사용된 출발 원료인 MG-Si의 조성은 Table 1에 나타내었으며, Fe가 1326 mg/kg, P가 77 mg/kg 함유되어 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ca 첨가에 따른 Fe와 P 제거 효과

산 침출 시 Ca 첨가량에 따른 불순물 제거율 변화를 확인하기 위해 140 g의 MG-Si를 1500 °C에서 용융 후 Ca를 9 mass %까지 단계적으로 첨가하고 1 시간 동안 유지 후 10 °C/min의 속도로 냉각하여 응고시켰다.

Table 1. Chemical composition of metallurgical grade silicon. (mg/kg)

Elements	Fe	Al	Ca	C	Ti	Mn	P	B
Content	1326	210	190	230	130	81	77	10

용융 실리콘 중에 Ca를 첨가하게 되면 상태로로부터 Ca_2Si , $CaSi$, $CaSi_2$ 등의 합금상을 석출하게 된다.⁶⁾ 그리고 이러한 Ca-Si계 합금상은 용점(1100~1324 °C)이 실리콘 보다 낮기 때문에 용고 과정에서 결정립계에 편석되며, 산에 쉽게 용해된다. 따라서 일방향 용고보다 빠른 속도로 용고시켜도 평형분배계수가 낮은 불순물 원소들을 결정립계에 편석시킬 수 있다. Fig. 1의 (a)와 (b)에는 Ca를 첨가하여 용고시킨 MG-Si 시료의 전자현미경 관찰과 선 분석한 결과를 나타내었다. 그림으로부터 Ca 첨가에 의해 실리콘의 결정립계 부근에 산에 잘 용해되는 $CaSi_2$ 상이 생성된 것을 확인할 수 있다. 그리고 $CaSi_2$ 상내에는 산에 잘 녹지 않는 $FeSi_2$ 상이 석출되어 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 MG-Si를 미분으로 파쇄하지 않아도 결정립계에 농축된 불순물을 산 침출에 의해 쉽게 제거할 수 있을 것으로 생각된다.

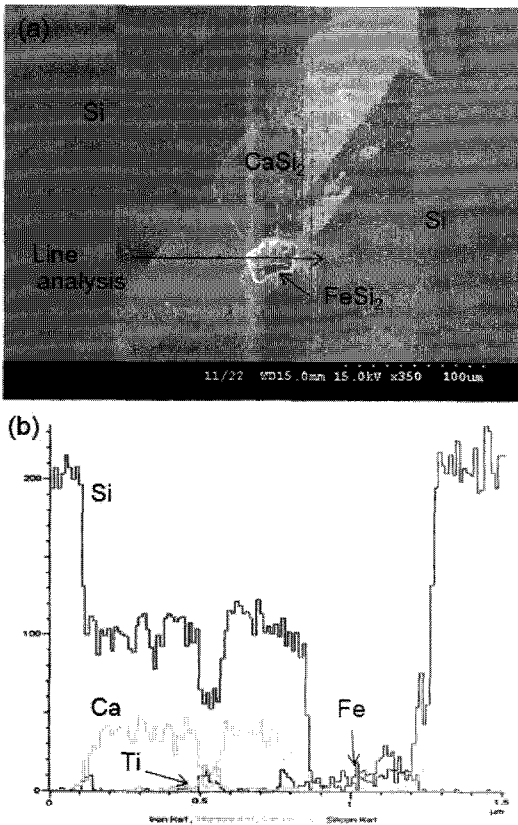


Fig. 1. Microstructural observation around the secondary precipitate in Ca added MG-Si: (a) SEM image, (b) line analysis.

Fig. 2의 (a)에는 Ca를 첨가하여 용고한 시료를 연마하여 광학현미경으로 관찰한 결과이며, Fig. 2의 (b)에는 동일한 시료를 25 °C의 왕수로 1 시간 동안 침출한 후의 표면을 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 산 침출 전 실리콘의 결정립계를 따라 나뭇가지 모양으로 $CaSi_2$ 상이 생성된 것을 볼 수 있다. Fig. 2(b)의 왕수로 침출한 후의 사진에서는 (a)에 나타나 있던 $CaSi_2$ 상이 대부분 제거되어 검은색으로 나타난 것을 확인할 수 있으며, $CaSi_2$ 상의 제거와 함께 입계에 농축된 Fe, Ti와 같은 고체상으로서의 분배계수가 낮은 불순물의 제거가 가능할 것으로 기대할 수 있다.

Fig. 3에는 Ca 첨가량을 달리하여 용융한 MG-Si를 25 °C의 왕수로 1 시간 동안 침출한 후 MG-Si 중의 Fe와 P의 농도 변화를 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 MG-Si 중 초기의 Fe 농도는 1326 mg/kg이지만, Ca를 첨가하지 않은 시료를 왕수로 침출한 경우 약 160 mg/kg 까지 감소하여 약 88%의 제거율을 나타내었다. 그리고 Ca의 첨가량을 달리하여 용융하고 용고한 경우, Ca 첨가량의 증가와 함께 침출에 의해서 MG-Si 중

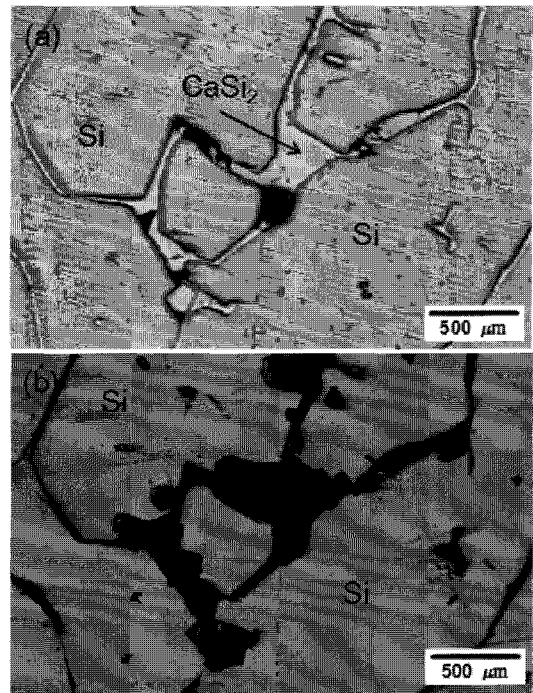


Fig. 2. Optical image of Ca added MG-Si; (a) before acid leaching, (b) after acid leaching(1 h in aqua regia at 25 °C).

의 Fe 농도가 현저하게 감소하였다. 그러나 6 % 이상의 Ca이 첨가 되었을 때에는 Fe 농도에 큰 변화를 볼 수 없었다. 이와 같이 Ca 첨가에 의해 Fe의 산세 효율이 현저하게 증가하는 것은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 용고과정에서 결정립계에 CaSi₂상이 생성되고, 이 CaSi₂상 내에 FeSi₂상이 생성되어 침출 과정에서 CaSi₂상이 용해될 때 FeSi₂가 같이 제거되었기 때문으로 생각된다.

한편, Ca를 첨가하지 않은 시료를 왕수로 침출한 경우 Fe의 경우 약 88%가 제거되었으나, P의 경우 초기 농도 77 mg/kg에서 70 mg/kg으로 약 9% 정도만 제거되었다. 그러나 Ca 첨가량이 증가함에 따라 MG-Si 중의 P 농도는 낮아지는 경향을 보였으며, 6%의 Ca가 첨가 되었을 때 31 mg/kg 수준까지 감소하여 약 60%의 제거율을 나타내었다. 이러한 효과는 Ca과 P의 강한 친화력에 의해 용융 실리콘 내 P의 활동도 계수를 감소시키고, 고체상으로의 평형 분배계수를 낮춰 실리콘 용고 시 입계부근의 이차상인 CaSi₂상 내에 P가 농축되었기 때문으로 생각된다.

3.2. 산 침출 조건에 따른 Fe와 P의 농도 변화

Fig. 3의 결과로 부터 Fe와 P의 제거 효과가 가장 높은 6mass%의 Ca를 첨가한 시료의 산 침출 조건에 따른 Fe와 P의 제거거동에 대하여 조사하였다. Fig. 4에는 6 mass%의 Ca를 첨가하여 용융하고 60분간 유지 후 10 °C/min의 속도로 용고한 MG-Si를 파쇄하여 600~850 μm 크기로 정립한 후 100% 왕수에 1시간 동안 침출하였을 때 침출 온도에 따른 Fe와 P 농도 변

화를 나타내었다. Fe의 경우 침출 전 1326 mg/kg에서 침출온도의 증가에 따라 70 °C까지는 33 mg/kg까지 감소하였으나 이후 약간 증가하였다. 그러나 초기 농도와 비교하면 침출 온도에 따른 큰 차이는 없으며, 약 97% 이상의 매우 높은 비율로 제거된 것을 알 수 있다. P의 경우 침출온도가 증가함에 따라 감소하여 최저 25 mg/kg을 나타내었다. Fe와 마찬가지로 침출 온도의 영향은 그다지 크지 않았으며, 제거율은 61~66% 수준을 나타내었다.

Lee 등⁷⁾은 100~300 μm 크기의 MG-Si를 50 °C의 불산+염산의 혼산으로 2 시간 동안 침출하여 Fe는 최대 95%, P는 60% 미만으로 제거한 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 600~850 μm 크기의 MG-Si를 왕수로 침출하여 Fe의 약 97% 이상, P의 61~66%를 제거할 수 있었다. 이러한 결과는 Ca 첨가에 의한 CaSi₂상의 생성과, CaSi₂상의 FeSi₂와 P의 포집효과에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 600~850 μm 크기의 MG-Si를 25 °C의 100% 왕수로 침출하였을 때 침출 시간에 따른 Fe와 P 농도 변화를 나타내었다. Fe의 경우 30 분간의 침출에 의해 약 97%가 제거되어 43.7 mg/kg을 나타내었으며, 이후 침출시간의 증가에 따라 Fe의 농도가 감소하였으나, 초기 농도가 높기 때문에 5 시간 동안 침출한 경우에도 제거율에서는 큰 차이가 없었다. P의 경우 30 분간의 침출에 의해 약 55%가 제거되어 32.7 mg/kg을 나타내었으며, 침출시간의 경과에 따라 P의 농도가 감소하였다. 5 시간 동안 침출한 경우 P의 농도는 25.5 mg/kg으로 초기농도의 약 65%까지 제거되었다.

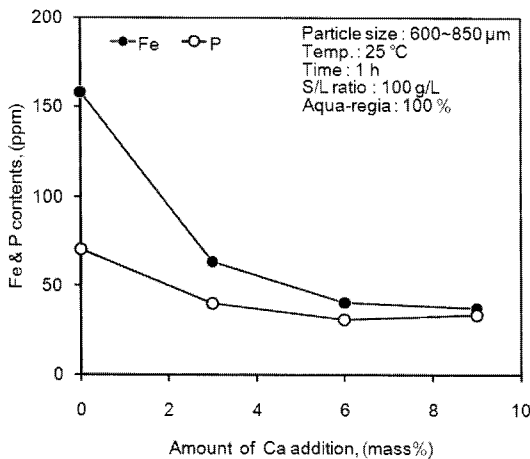


Fig. 3. Change of Fe and P content in MG-Si with Ca addition for acid leaching treatment.

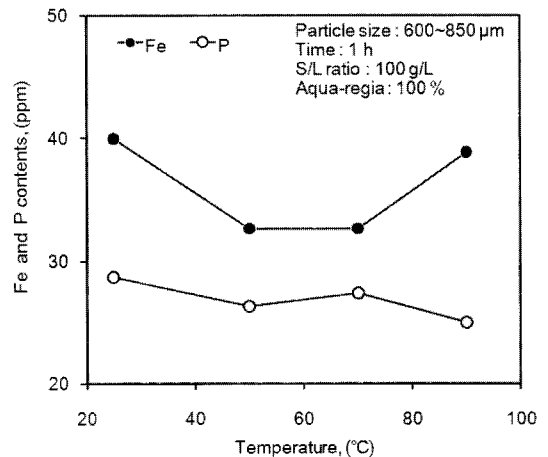


Fig. 4. Effect of leaching temperature on the removal of Fe and P.

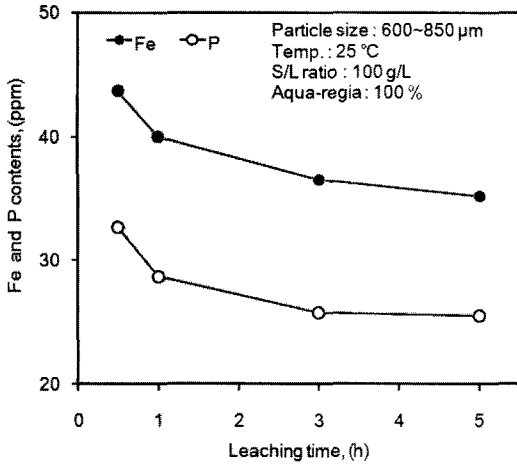


Fig. 5. Effect of leaching time on the removal of Fe and P.

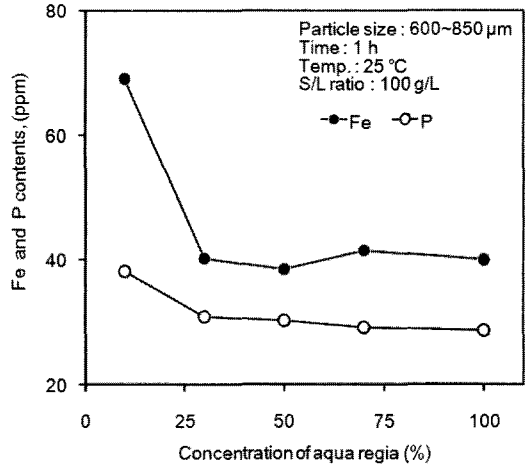


Fig. 7. Effect of concentration of aqua regia on the removal of Fe and P.

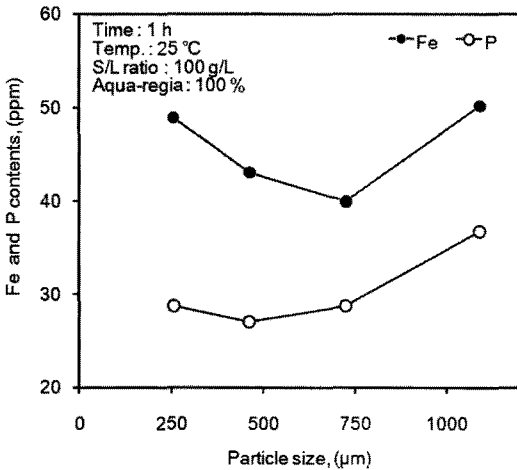


Fig. 6. Effect of particle size of MG-Si on the removal of Fe and P.

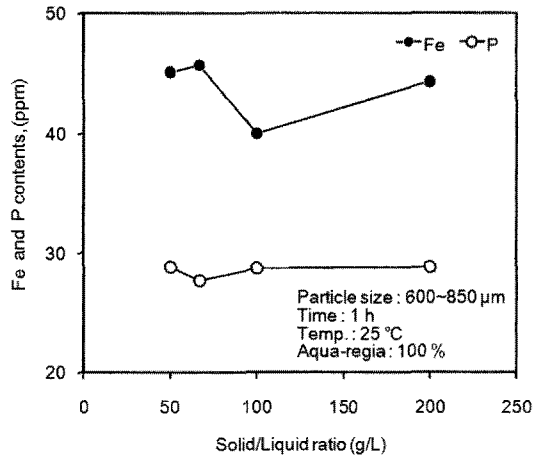


Fig. 8. Effect of solid/liquid ratio on the removal of Fe and P.

Fig. 6에는 25 °C의 100 % 왕수로 1 시간 동안 침출하였을 때 MG-Si의 입자 크기에 따른 Fe와 P 농도 변화를 나타내었다. Fe의 경우 침출 후 40~50 mg/kg의 농도를 보였으며, 초기 농도와 비교하여 대부분의 조건에서 높은 제거율을 보이지만, 평균입자 크기가 725 μm에서 가장 낮은 농도를 나타내었다. P의 경우에는 MG-Si의 입자 크기가 작아짐에 따라 농도가 감소하였으나, 평균입자 크기가 725 μm 이하에서는 큰 차이가 없었다. 그리고 평균 입자크기가 1090 μm인 경우 P의 제거율은 약 50 % 밖에 되지 않았다. 이것은 Fe와 달리 P의 고체상으로의 높은 분배계수로 인해 용고 도중에 실

리콘의 결정립계로 완전하게 분리되지 못하고 상당량이 입내에 남아있었기 때문인 것으로 생각된다. 한편 Lee 등⁸⁾은 MG-Si의 산침출에서 입도가 감소할수록 Fe의 제거효율이 높아지며, 평균 입도 5.6 μm에서 Fe 농도를 14 mg/kg까지 낮출 수 있는 것으로 보고하였다.

Fig. 7에는 600~850 μm 크기의 MG-Si를 25 °C의 왕수로 1 시간 동안 침출하였을 때 왕수 농도에 따른 Fe와 P의 농도 변화를 나타내었다. Fe와 P 모두 10 % 왕수에서 가장 높은 농도를 나타내어 제거율이 낮게 나왔으며, 그 이상의 농도에서는 현저하게 감소하였으며, 30 % 이상의 왕수에서는 왕수 농도의 영향이 크지 않

은 것을 알 수 있다.

Fig. 8에는 600~850 μm 크기의 MG-Si를 25 $^{\circ}\text{C}$ 의 왕수에서 1 시간 동안 침출하였을 때 고/액비에 따른 Fe와 P의 농도 변화를 나타내었다. 본 연구의 실험조건 범위 내에서는 Fe, P 모두 고/액비에 따른 영향은 나타나지 않았다. 이것은 가장 높은 고/액 비인 200 g/L에서도 침출액 량이 Ca를 포함한 불순물을 용해에 충분한 양이었기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

금속급 실리콘에 Ca를 첨가하여 용융하고 응고한 후, 일정한 크기로 분쇄하고 왕수로 침출하여 Fe와 P의 제거에 미치는 Ca 첨가의 영향과 침출 조건의 영향에 대하여 조사하였다. Ca 첨가에 의해 MG-Si의 응고과정에서 결정립계에 CaSi_2 상이 생성되고, CaSi_2 상 내에 FeSi_2 상이 석출된 것을 확인하였다. 6 mass%의 Ca를 첨가한 시편에서 Fe의 97%, P의 60%가 왕수에 의한 침출에 의해 제거되었다. Fe의 경우 침출조건에 따른 큰 차이는 없으며, 30% 이상의 왕수 농도에서는 97%가 제거되었다. 이러한 Fe의 높은 제거율은 Fe가 Ca 첨가에 의해 생성된 CaSi_2 상 내에 FeSi_2 상으로 석출되어 제거되었기 때문으로 생각된다. 그리고 P는 30% 이상의 왕수 농도에서 초기농도 77 mg/kg에서 25 mg/kg까지 제거되었으며, 이것은 용융 실리콘 중에서 Ca과 P의 강한 친화력에 의해 용융 실리콘 내의 P의 활동도 계수 감소에 의한 것으로 생각된다. 이러한 Ca첨가 용융과

산 침출의 조합만으로는 SOG-Si로의 정제는 곤란하지만, 슬래그 처리와 일방향 응고 정제 등을 조합하면 MG-Si로부터 SOG-Si로의 정제가 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 김희영, 2008: 태양전지용 실리콘 소재의 기술개발 동향, 전기전자재료, **21**(11), pp. 3-11.
2. 사공성대, 손호상, 최병진, 2011: 금속급 실리콘에서 슬래그 처리에 의한 붕소의 제거, 자원리싸이클링, **20**(3), pp. 55-61.
3. Morita, K. and Miki, T., 2003: *Thermodynamics of solar-grade-silicon refining*, Intermetallics, **11**(11), pp. 1111-1117.
4. 사공성대 등, 2009: MG-Si를 이용한 SOG-Si 정제기술에 관한 연구, 2009년도 제33회 학술발표대회자료집, pp. 92-95, 한국자원리싸이클링학회, 서울대학교, 2009년 5월 21일.
5. Shimpo, T, Yoshikawa, T. and Morita, K., 2004: *Thermodynamic Study of the Effect of Calcium on Removal of Phosphorus from Silicon by Acid Leaching Treatment*, Metall. Trans. B, **35B**(2), pp. 277-284.
6. Gale, W.F. and Totemeier, T.C., 2004: *11 Equilibrium diagrams*, Smithells Metals Reference Book 8th Ed., Volume 1, p. 176, ELSEVIER, UK.
7. 이만승, 김동호, 2011: 금속급 실리콘에서 산세척에 의한 불순물의 제거, 자원리싸이클링, **20**(1), pp. 61-68.
8. 이진영, 김준수, 이후인, 손용운, 김동호, 2008: 산침출에 의한 MG silicon 중의 불순물 제거, 2008년도 제32회 학술발표대회자료집, pp. 249-253, 한국자원리싸이클링학회, 경북대학교, 2008년 11월 13일.

司 空 成 大

- 현재 (주) GRM
- 당학회지 제20권 3호 참조

孫 豪 祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당 학회 제11권 6호 참조