

金屬級 실리콘에서 슬래그 處理에 의한 硼素의 除去†

司空成大 · †孫豪祥* · 崔丙鎮**

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, **大邱保健大學 醫療環境디자인系列

Removal of Boron from Metallurgical Grade Silicon by Slag Treatment†

Seong-Dae Sakong, †Ho-Sang Sohn* and Byung-Jin Choi**

GRM, Chungbuk 395-902, Korea

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

**Dept. of Medical Environmental Design, Daegu Health College, Daegu 702-722, Korea

요 약

금속급 실리콘(MG-Si)을 태양전지용 실리콘(SOG-Si)으로 정제하기 위한 경제적인 프로세스를 구축하기 위하여 1823 K에서 CaO-SiO₂ 계 슬래그에 의한 붕소의 제거에 대하여 조사하였다. 본 연구에서 CaO-SiO₂와 CaCO₃-SiO₂ 슬래그의 염기도(%CaO/%SiO₂) 증가에 따라 B의 제거율은 각각 63 %와 73 %까지 증가하였다. 그러나 Ar 가스에 의한 슬래그와 실리콘의 교반 시간의 영향은 나타나지 않았다. 그리고 CaO-SiO₂ 계 슬래그에 Na₂CO₃를 첨가하였으나 그 영향은 크지 않았다. CaCO₃-SiO₂ 슬래그(염기도=1.2)에 의해 3회 처리한 결과 B의 농도는 1.03 ppm까지 감소하였다.

주제어 : 금속급실리콘, 태양전지, 붕소, 슬래그, 염기도

Abstract

In order to develop economical production process from metallurgical grade silicon(MG-Si) to solar grade(SOG-Si), removal of boron by slag treatment was investigated at 1823 K using CaO-SiO₂ based slags. In the present study boron removal ratio in CaO-SiO₂ slags and CaCO₃-SiO₂ slags were increased to 63 % and 73 % respectively with slag basicity (%CaO/%SiO₂). However, bubbling time with Ar gas of slag and metal was not affected on removal ratio of boron. The addition of Na₂CO₃ to CaO-SiO₂ slags did not improve the removal ratio of boron from molten silicon. Boron content was decreased from 20.6 ppm to 1.03 ppm by three times treatment using CaCO₃-SiO₂ slag (basicity=1.2).

Key words : MG-Si, solar cell, boron, slag, basicity

1. 서 론

화석연료 자원의 고갈 위험성과 지구환경 문제가 대두됨에 따라 깨끗하고 재생 가능한 에너지로서 태양광 발전이 주목을 받고 있다. 결정계 실리콘을 이용한 태양전지는 신뢰성이나 태양 에너지로부터 전기 에너지로의 변환 효율 등의 점에서 다른 종류를 능가하여, 전 세계 태양광 발전량의 약 80%를 점유하고 있다. 그러

나 현재의 태양전지는 고순도 실리콘 반도체 제조공정에서 발생하는 스크랩을 원료로 사용하므로 공급량 및 가격이 반도체 산업의 경기 동향에 좌우되고 있다. 따라서 태양광 발전량을 비약적으로 증대하기 위해서는 상대적으로 저가인 금속급 실리콘(MG-Si, metallurgical grade silicon, >98 %)을 야금학적인 방법에 의해 태양전지가 요구하는 순도(>6N) 까지 정제할 수 있다면 저비용으로 태양전지용 실리콘(SOG-Si, solar grade silicon)을 공급하는 것이 가능할 것이다. 지금 까지 제안되어 있는 태양전지용 실리콘 원료의 제조 기술은 화학적 제조법과 야금학적 제조법으로 나눌 수 있다. 화

† 2011년 3월 16일 접수, 2011년 5월 11일 1차수정

2011년 6월 8일 수리

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

학적 제조법에는 실란가스를 경유하는 전자, 반도체급 실리콘(EG-Si, electronic grade silicon, >11N)의 제조 프로세스를 태양전지용으로 개량한 방법¹⁾이 있으며, 고품질의 실리콘을 얻을 수 있으나 제조비용이 높은 단점을 가지고 있다. 야금학적 제조법에는 고순도 실리카를 샤프트식 아크로를 이용하여 탄소에 의한 열 환원으로 금속 실리콘을 제조한 후 탄소나 산소 등을 제거하는 방법²⁾, 금속급 실리콘의 정제에 슬래그를 이용하는 방법³⁾, Ca를 첨가하여 용해/응고 후 결정 입계에 불순물을 농축시켜서 산 침출(acid leaching)에 의해서 제거하는 방법⁴⁾ 등이 있다. 최근에는 고주파 유도로의 Al 용탕 중에 실리콘을 용융시키고 용점 차이와 전자기력을 이용하여 불순물은 Al 용탕 중에 남기고 금속 실리콘만 일방향 응고에 의해서 정제하는 방법⁵⁾ 등이 제안되고 있으나 아직 실험실적 수준을 벗어나지 못하고 있다.

실리콘 중의 불순물을 야금학적으로 제거하는 방법에는 일방향 응고시의 편석을 이용하는 방법, 증발제거, 산화제거, 산 침출 등이 있다. 일방향 응고에서 고상으로의 평형분배계수 (M) < M_0 가 낮은 Fe, Ti, Cu, Al, Ni, Cr, V 등은 1~2회의 일방향 응고에 의해 SOG-Si에서 요구하는 수준까지 제거 가능하다.⁶⁾ 그러나 상대적으로 평형 분배계수가 높은 B, P 등은 다른 방법에 의해서 제거할 필요가 있다. 증발에 의한 제거는 실리콘 중 불순물 원소의 증기압과 관계있는 것으로, SiO, Al, P의 증기압이 타성분에 비하여 높기 때문에 증발제거의 가능성이 있으나, 이는 상당한 시간과 비용을 필요로 한다. B나 C는 응고정제나 증발에 의한 제거가 곤란하므로 수증기 등을 이용한 산화제거가 유효한 수단이 될 수 있으며, 가스조성을 적절하게 제어하고, 용탕 온도를 높이면 B와 C의 정제 가능성이 충분히 있는 것으로 알려져 있다. 산 침출(acid leaching)법은 실리콘의 산에 대한 강한 부식 저항력을 이용한 에너지 절약형, 저비용의 프로세스이며, 실리콘을 미세하게 분쇄하여 산 침출 할 경우 입계부분의 불순물 제거가 가능한 것으로 보고되어 있다.⁷⁾

이와 같이 금속급 실리콘의 정제에는 다양한 방법들이 제안되어 있지만, 각각의 개별적인 방법에서 제거할 수 있는 원소에는 한계가 있다. 따라서 태양전지용 실리콘 제조를 위해서는 몇 가지 정제방법을 연결하여 정제 프로세스를 구성할 필요가 있으며, 특히 태양전지의 효율에 큰 영향을 미치는 원소인 B와 P를 제거할 수 있는 공정이 필수적으로 포함되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 금속급 실리콘의 실용적 정제

프로세스 구축을 위한 기초연구로서 CaO-SiO₂ 계 슬래그를 사용하여 염기도, 슬래그의 종류, 교반시간 등에 따른 B의 제거 거동에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 장치의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 용융은 고주파유도 용해로(20 kW, 40 kHz)를 이용하였고, 유도 코일 내에 석영관(내경=110 mm, 길이=500 mm)을 설치하고, 석영관 상부와 하부에 플랜지를 장착하여 로 내 분위기를 조절할 수 있도록 하였다. 석영관 내에 흑연관(외경=100 mm, 내경=80 mm, 길이=160 mm)을 설치하고, 흑연관의 외부를 내화포로 감싸서 방열을 방지하였다. 그리고 흑연관 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 흑연관과 흑연 도가니 사이에 삽입하고, PID 온도제어장치를 이용하여 ± 2 K의 범위에서 반응온도를 제어하였다.

본 실험에 사용된 MG-Si의 화학조성을 Table 1에 나타내었으며, B는 20 ppm 정도 함유되어 있다. 100 g의

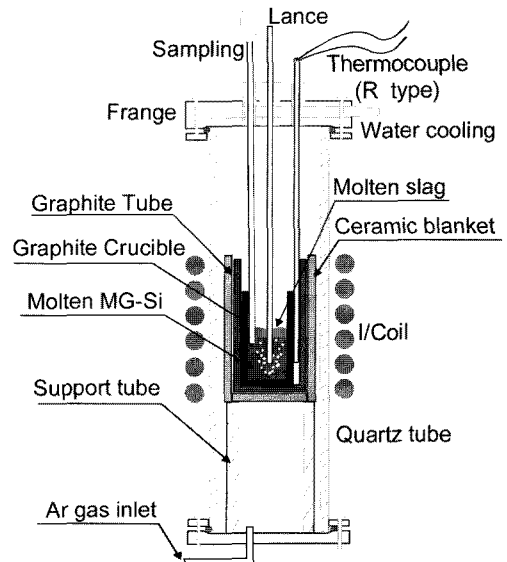


Fig. 1. Experimental apparatus.

Table 1. Chemical composition of metallurgical grade silicon.(ppm)

Elements	Fe	Al	Ca	C	Ti	Mn	P	B
content	1326	210	190	230	130	81	73	20

MG-Si를 장입한 후연 도가니를 가열부에 위치시킨 후 Ar 가스를 플랜지 하부로 송입 하면서 1823 K 까지 승온 하였다. 실리콘의 용융이 이루어진 후 초기 B 함량 분석을 위해 석영관(외경 6 mm, 내경 4 mm)으로 시료를 채취하였다. 이후 일정한 조성으로 혼합한 100 g의 슬래그를 용탕 상부로 투입하고 5분간 유지하여 용융시켰다. 실험에 사용한 슬래그의 종류와 조성을 Table 2에 나타내었다. CaO-SiO₂계 슬래그의 조성은 상태도로부터 실험온도 범위에서 액상을 유지할 수 있는 33~56 mass%CaO 범위에서 조정하였다. CaO는 특급시약 CaCO₃를 1273 K의 대기 중에서 하소하여 사용하였다. 슬래그의 용융이 이루어진 후 고순도 후연제 랜스(외경 15 mm, 내경 7.5 mm, 길이 500 mm)를 용탕 내의 도가니 바닥에서 1 cm 상부까지 삽입하여 Ar 가스(15 cm³/s)로 일정 시간 동안 교반을 실시한 후, 다시 일정시간 동안 유지하였다. B의 함량은 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)분석을 통해 측정하였으며, 각 시료 당 3회 측정한 평균값을 B 농도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬래그 - 실리콘의 상분리

실리콘은 용점(1683 K)에서 밀도가 약 2.53 g/cm³(상온에서 2.34 g/cm³)이며, 55%CaO-SiO₂ 슬래그의 밀도는⁸⁾ 1800 K 부근에서 약 2.8 g/cm³으로 차이가 크지 않기 때문에 또 다른 불순물로 작용할 수 있는 슬래그를 실리콘 상과 완벽하게 분리할 필요가 있다.

1823 K에서 100 g의 MG-Si를 용융시키고, 55% CaO-SiO₂ 슬래그 100 g을 투입하여 60분 동안 Ar가스로 교반한 후 유지시간에 따른 응고 후의 단면 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Ar으로 교반 후, 5분간 유지하고 냉각시킨 경우에는 실리콘 상이 아래쪽에 위치하였으며,

Table 2. Slags composition

No.	Slag (mass%)				Basicity (CaO/SiO ₂)
	CaO	SiO ₂	CaCO ₃	Na ₂ CO ₃	
1	55.0~35.0	45.0~65.0	-	-	0.54 ~ 1.2
2	-	31.5	68.5	-	1.2
3	52.3	42.7	-	5	1.2
4	49.5	40.5	-	10	1.2
5	-	75	-	25	-

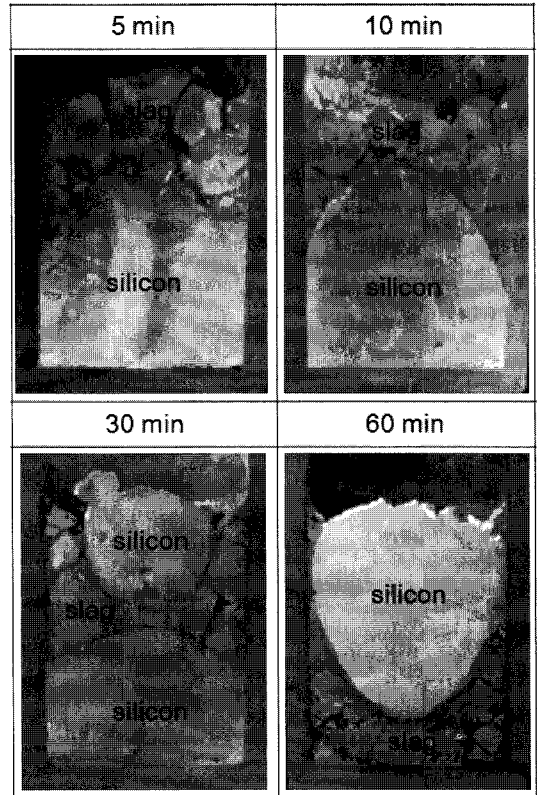


Fig. 2. Photographs of slag-metal separation with holding time.

슬래그와 실리콘의 상 계면에서는 상분리가 제대로 일어나지 않아 울퉁불퉁한 모습을 보였다. 약 10분이 경과한 후에는 표면장력 등에 의해서 Si와 슬래그 계면이 매끄러워 지면서 Si 상의 상부는 계란을 세워놓은 것과 같은 형상을 보이고 있다. 약 30분이 경과하면서 밀도가 낮은 실리콘 상의 일부가 상부로 떠올라 있는 모습을 확인할 수 있었다. 교반 종료 후 60분간 유지하였을 때 실리콘상이 완벽하게 위쪽으로 떠올랐으며, 10분간 유지한 경우에는 반대로 실리콘 상의 아래부분이 계란을 세워 놓은 것과 같은 형상을 보이면서 매끄럽게 분리가 이루어졌다. 따라서 본 실험에서는 슬래그와 실리콘 상의 완전한 분리를 위해 Ar 교반 종료 후 60 분간 유지시키고 실험을 종료하였다.

3.2. CaO-SiO₂ 계 슬래그에 의한 B 제거 거동

1823 K에서 CaO-SiO₂계 슬래그를 사용 하였을 때, 염기도(%CaO/%SiO₂)에 따른 MG-Si 중 B의 농도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. MG-Si를 용융 후 슬래그를

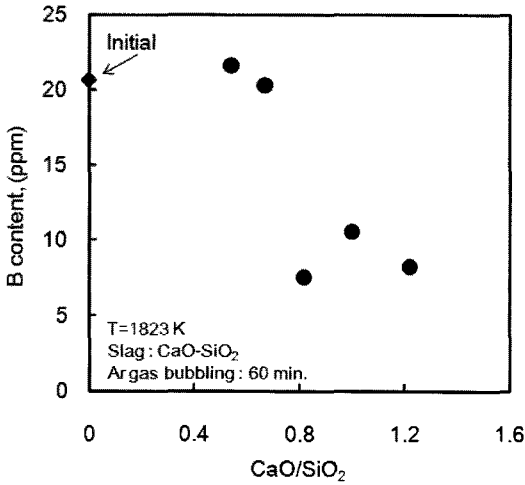


Fig. 3. Effect of slag basicity(%CaO)/(%SiO₂) on the removal of B from MG-Si.

용탕 상부에 투입하고 Ar 가스를 용탕 중에 취입하여 60분간 교반하고, 60분 동안 유지한 후 종료하였다. MG-Si 내 초기 B 함량은 20.64 ppm이었으며, 슬래그의 염기도가 0.7 이하에서는 초기값과 큰 차이가 없으나 염기도가 증가함에 따라 B 농도가 7.59~10.59 ppm 정도로 감소하여, 초기농도와 비교하였을 때 50% 이상 제거된 것을 확인할 수 있었다.

슬래그 처리에 의한 B 제거는 염기도(CaO/SiO₂ 비), 슬래그 내의 B 상태, 슬래그량, 산소분압, 슬래그의 점도 등에 영향을 받는다. Teixeira 등⁹⁾은 B 농도가 150 ppm인 실리콘 3 g을 CaO-SiO₂ 슬래그 6.7 g과 함께 1823 K의 Ar 분위기에서 18시간 동안 반응 후 B의 분배비 ((슬래그 중 %B)/(Si 중 %B))를 조사하였다. 그 결과 염기도가 증가함에 따라 B의 분배비가 감소하고 염기도가 약 0.8에서 최저값을 보인 후 염기도의 증가에 따라 다시 분배비가 증가하는 것으로 보고하였다. 그리고 Tanahashi 등³⁾은 SiO₂ 포화 Na₂O-CaO-SiO₂계 슬래그에서 슬래그 조성에 따라 반응시간이 길어지면 감소하였던 B가 다시 증가하는 현상이 나타나는 것으로 보고하였다.

본 연구에서 슬래그의 염기도가 증가함에 따라 점도¹⁰⁾는 약 13~1 poise 정도의 범위를 가지고 있다. 그러나 CaO-SiO₂ 슬래그 중 SiO₂의 농도가 약 50%까지는 약 2 poise 이하의 점도를 가지지만, SiO₂의 농도가 증가함에 따라 점도가 급격히 증가하여 염기도 0.54(65%SiO₂)에서는 약 13 poise의 값을 가진다. 따라서 저 염기도에서 B의 제거가 거의 일어나지 않은 것은 점도의

영향으로, 슬래그 중 SiO₂에 의한 용융 Si 중 B의 산화반응이 잘 일어나지 않았고, 산화된 B도 슬래그상으로 잘 분배되지 못하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 4에는 Ar 가스를 15 cm³/s로 용탕 중에 취입하여 일정시간 동안 교반하고 60분간 유지한 후 교반 시간에 따른 B 제거율 변화를 나타내었다. 슬래그로는 염기도 1.2의 CaO-SiO₂를 사용하였다. Ar 가스로 10분간 교반하고 60분 동안 유지 후 냉각시킨 경우 B 농도는 약 7.1 ppm으로 제거율은 약 66%에 도달하였다. 그러나 교반시간을 120 분까지 증가하여도 B의 제거율은 57%에서 66% 사이로 나타나 교반 시간에 따른 큰 차이는 없었다. 이것은 교반 후 유지 시간을 모든 조건에서 60분으로 비교적 충분히 두었기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 슬래그와 용융 실리콘의 분리에 60분 정도가 소요되고, 그 동안 슬래그와 용융 실리콘의 자연적인 접촉이 일어나므로 상대적으로 슬래그와 용융슬래그의 교반이 큰 영향을 미치지 못한 것으로 추정된다.

Fig. 5에는 CaO 대신에 CaCO₃를 첨가하고 Ar 가스를 15 cm³/s로 60분간 용탕 중에 취입한 후 60분간 유지시킨 후 염기도에 따른 B의 제거거동을 나타내었다. 염기도는 투입한 CaCO₃의 전부가 분해하여 CaO로 되었다고 가정하여 계산하였다. CaO-SiO₂계 슬래그와는 달리 저 염기도에서도 B의 농도가 약 9.3 ppm을 나타내었다. 그리고 약간의 편차는 있으나 염기도가 증가할수록 B의 농도가 감소하였으며, 염기도 1.2에서 B의 농도는 5.75 ppm으로 약 73%의 제거율을 나타내었다. 그

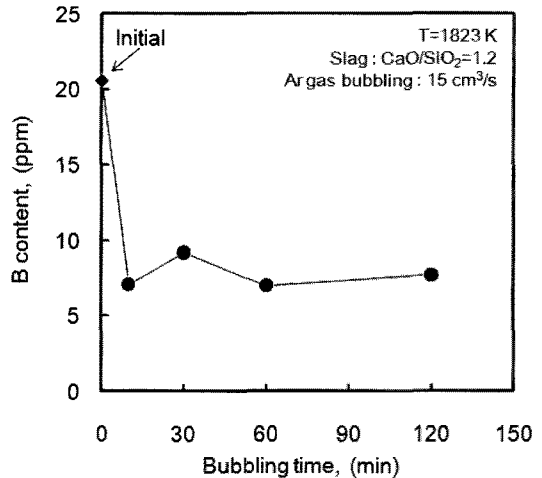


Fig. 4. Effect of Ar gas bubbling time on the removal of B from MG-Si.

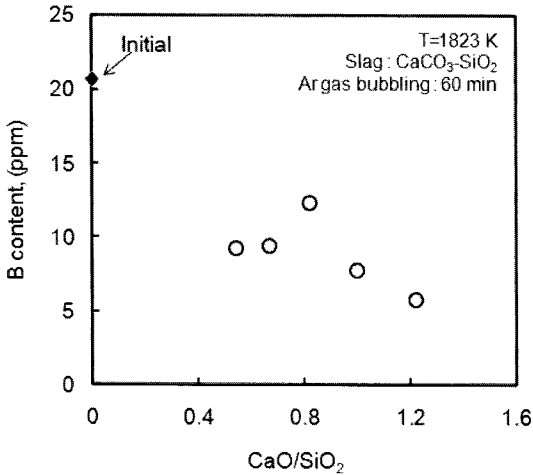
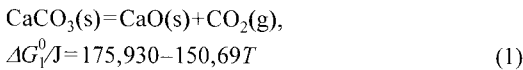


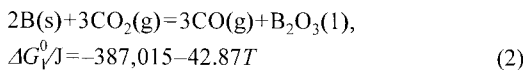
Fig. 5. Effect of slag basicity(%CaO)/(%SiO₂) on the removal of B from MG-Si.

리고 동일한 염기도에서 Fig. 3에 나타낸 CaO-SiO₂ 슬래그보다 B의 농도가 낮은 값을 보였다.

CaCO₃의 분해온도는 식(1)의 자유에너지 값으로부터 계산하면 약 1167 K이므로, 본 연구의 실험온도에서는 식(1)과 같이 CaO와 CO₂로 완전히 분해한다.



따라서 슬래그로 투입한 CaCO₃는 분해되어 CaO를 생성하면서 CO₂ 가스를 방출하게 된다. 이 CO₂ 가스는 산화성 가스로서 용융 Si 중 B의 산화반응에 기여할 수 있을 것이다. 식(2)은 CO₂ 가스에 의한 B의 산화 반응의 자유에너지 변화 값을 나타내었다.



1823 K에서 식(2)의 평형 자유에너지 $\Delta G_2^\circ = -465.2\text{kJ}$ 이며, 식(2)의 평형상수는 식(3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_2 = \frac{a_{\text{B}_2\text{O}_3} \left(\frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}\right)^3}{a_{\text{B}}^2} = 2.14 \times 10^{13} \quad (\text{at } 1823 \text{ K}) \quad (3)$$

Teixeira 등⁹⁾의 계산에 의하면 CaO-SiO₂계 슬래그에서 $a_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1 \times 10^{-4}$ 이며, 본 연구의 B 농도에서 $a_{\text{B}} = 2 \times 10^{-4}$ 이다. 이러한 값을 식(3)에 대입하면 $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = 2780$ 정도의 값을 나타낸다. 따라서 CaCO₃의

분해에 의해서 발생하는 CO₂는 용융 실리콘 중의 B를 충분히 산화시킬 수 있을 것이다. 따라서 CaCO₃-SiO₂계 슬래그로 처리한 경우가 CaO-SiO₂계 슬래그 보다 B의 제거율이 높은 것으로 생각된다.

3.3. 슬래그 종류에 따른 B의 제거 거동

CaO-SiO₂, CaCO₃-SiO₂, CaO-SiO₂-Na₂CO₃, Na₂CO₃-SiO₂ 슬래그의 사용에 따른 B 농도 변화를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 슬래그 투입 후 60분간 교반하고, 60분간 유지하였으며, CaO-SiO₂계 슬래그의 경우 염기도를 1.2로 고정하여 실험하였다. CaCO₃-SiO₂ 슬래그(#2 슬래그)를 사용하였을 때 B 농도는 5.75 ppm으로 가장 낮은 값을 나타내었으며, 제거율을 약 73%로 가장 높았다. CaO-SiO₂계 슬래그에 Na₂CO₃를 첨가한 슬래그(#3, #4)경우 첨가량에 따라 B 농도는 7.2~8.6 ppm으로 CaO-SiO₂ 슬래그를 단독으로 첨가한 경우와 큰 차이가 나지 않았다. 그리고 CaO 없이 Na₂CO₃-SiO₂ 슬래그(#5)를 첨가하여 처리한 경우 B 농도는 11.8 ppm을 나타내었으며 제거율은 40.14%로 가장 낮았다.

CaCO₃의 경우에는 상기한 바와 같이 분해에 의해 발생하는 CO₂ 가스에 의해 Si 중의 B를 산화시켜 B의 제거율을 높이는 효과가 있으나 Na₂CO₃는 융점이 1125 K이므로 식(4)에 나타내는 바와 같이 실험온도에서 액상으로 존재하며 분해반응이 일어나지 않는다. 따

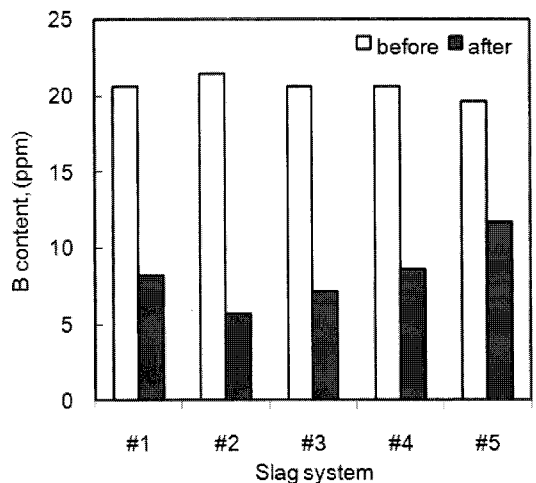
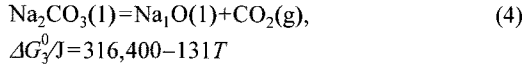
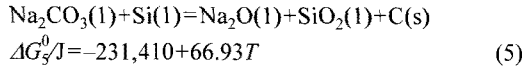


Fig. 6. Effect of slag systems on the removal of B from MG-Si. (#1: 55%CaO-45%SiO₂, #2: 68.5CaCO₃-31.5SiO₂, #3: 52.3CaO-42.7SiO₂-5Na₂CO₃, #4: 49.5CaO-40.5SiO₂-10Na₂CO₃, #5: 75SiO₂-25Na₂CO₃, mass%)

라서 분해에 의한 CO₂ 발생과 B를 산화시키는 효과는 없을 것이다.



그러나 용융 Si이 존재하는 경우 식(5)와 같은 반응이 일어날 수 있다.



식(5)의 평형상수 K_5 는 식(6)과 같이 된다. 여기서 $a_{\text{C}} = a_{\text{Si}} = 1$ 이 되므로 Na₂CO₃는 Na₂O, SiO₂, C로 분해된다.

$$K_5 = \frac{a_{\text{C}} \cdot a_{\text{NaO}} \cdot a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot a_{\text{Si}}} = 1364 \text{ (at 1823 K)} \quad (6)$$

Teixeira 등¹¹⁾은 CaO-SiO₂계 슬래그에 Na₂O나 Na₂CO₃를 첨가하면 슬래그의 점도를 높이고 용점을 낮추어 B의 제거 효율을 높일 수 있다고 보고하였다. Tanahashi 등³⁾은 Na₂CO₃-CaCO₃-SiO₂ 분말을 혼합하여 제조한 SiO₂ 포화액의 Na₂O-CaO-SiO₂계 슬래그-용융실리콘 사이의 붕소의 분배 거동에 대하여 검토하였다. 그 결과 슬래그의 점도가 높을수록 B의 슬래그로의 분배가 느려지는 것으로 보고하였다. 특히 11%Na₂O-89%SiO₂의 경우 8시간이 경과하여도 전혀 반응이 일어나지 않았다. 이것은 Na₂O-SiO₂계 슬래그의 점도가 극단적으로 높기 때문인 것으로 보고하였다.

본 연구에서도 25%Na₂CO₃-75%SiO₂ 슬래그의 경우 B의 제거율이 가장 낮게 나타났다. Na₂CO₃를 Na₂O로 환산하여 이 슬래그의 점도¹⁰⁾를 추정하면 약 200 poise 정도로, 55%CaO-45%SiO₂계 슬래그의 약 2 poise에 비하여 매우 높은 값을 나타낸다. 따라서 Na₂CO₃ 첨가는 슬래그의 용점을 낮추고 점도가 상승으로 어느 정도 수준까지는 B의 제거에 기여하지만, 점도의 상승에 의해 B의 슬래그로의 이동을 방해하여 제거율이 감소하는 것으로 생각된다.

그림 7에는 1회의 슬래그 처리에 의해 B의 함량이 5.75 ppm까지 감소한 점도 1.2의 CaCO₃-SiO₂계 슬래그(Table 2의 No. 2 슬래그)를 이용하여 3회 반복하여 정제한 결과를 나타내었다. 실험은 1차 슬래그 처리 후 슬래그와 실리콘을 분리하고, 분리된 실리콘을 파쇄

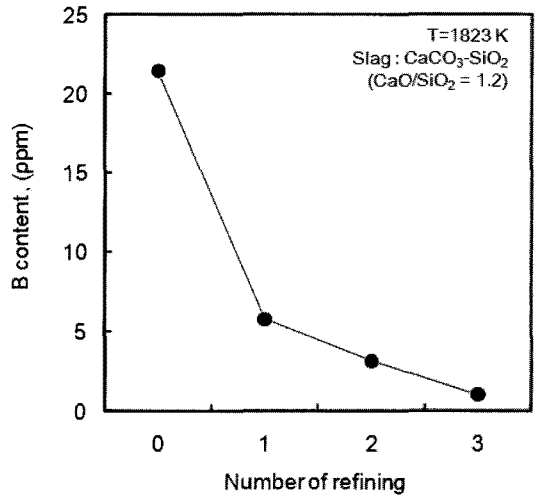


Fig. 7. Change of B content with number of refining.

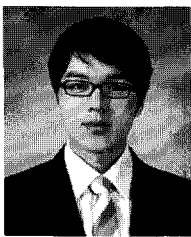
후 다시 용융하고 새로운 슬래그를 투입하여 처리하는 방법으로 진행하였다. B 함량은 슬래그 처리 횟수에 따라 감소하였으며, 3회 정제 후 1.03 ppm까지 감소하여 반복처리에 의해 SOG-Si의 요구 수준에 근접하는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

금속급 실리콘의 실용적 정제 프로세스 구축을 위한 기초연구로서 CaO-SiO₂ 계 슬래그를 사용하여 점도, 슬래그의 종류, 교반시간 등에 따른 B의 제거 거동에 대하여 조사하였다. 용융 실리콘의 밀도가 낮기 때문에 슬래그와 용융 실리콘의 분리를 위해서는 60분 정도의 유지 시간이 필요하였다. CaO-SiO₂ 슬래그계에서 점도의 증가와 함께 B의 함량이 감소하는 경향을 보였으나, Ar 가스에 의한 교반시간의 영향은 나타나지 않았다. CaO 대신에 CaCO₃를 첨가한 경우 분해에 의해 발생하는 CO₂ 가스에 의해 B의 산화가 증가하여 CaO를 사용한 경우 보다 B의 제거 효율이 증가 하였다. 그리고 슬래그의 용점 저하 효과가 있는 Na₂CO₃를 CaO-SiO₂ 슬래그계에 첨가하였으나 슬래그의 점도 상승으로 B의 제거에는 큰 영향을 미치지 못하였다. 점도 1.2의 CaCO₃-SiO₂ 슬래그계를 이용하여 3회 반복 처리한 결과 B 농도는 SOG-Si에서 요구하는 수준에 근접하는 1.03 ppm까지 감소하였다. 이러한 결과로부터 산처리에 의한 불순물 제거, 일방향 응고 등과 조합하면 금속급 실리콘을 SOG급 실리콘으로의 정제가 가능할 것이다.

참고문헌

1. 김희영, 2008 : 태양전지용 실리콘 소재의 기술개발 동향, 전기전자재료, 21(11), pp. 3-11.
2. Y. Sakaguchi, M. Fukai, F. Aratani, M. Ishizaki, T. Kawahara and M. Yoshiyagawa, 1991 : Production of High Purity Silicon by Carbothermic Reduction of Silica Using AC-arc Furnace with Heated Shaft, Tetsu-to-Hagane, 77(10), pp. 1656-1663.
3. M. Tanahashi, Y. Shinpo, T. Fujisawa and C. Yamaguchi, 2002 : Distribution Behavior of Boron between SiO₂-saturated NaO_{0.5}-CaO-SiO₂ Flux and Molten Silicon, Shigen-to-Sozai, 118(7), pp. 497-505.
4. T. Shimpo, T. Yoshikawa and K. Morita, 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.
5. T. Yoshikawa and K. Morita, 2005 : Removal of B from Si by Solidification Refining with Si-Al melts, Metall Trans. B, 36B(6), pp. 731-736.
6. 사공성대, 이재찬, 이동진, 손호상, 2009: MG-Si를 이용한 SOG-Si 정제기술에 관한 연구, 한국자원리사이클링학회 2009년도 제33회 학술발표대회자료집, pp. 92-95.
7. 이만승, 김동호, 2011 : 金屬級 실리콘에서 酸洗滌에 의한 不純物의 除去, 자원리사이클링, 20(1), pp. 61-68.
8. B.J. Keene and K.C. Mills, 1995 : 8 Densities of molten slags, SLAG ATLAS, 2nd Ed, Verein Deutscher Eisenhüttenleute(VDEh), p. 322, Velag Stahleisen GmbH, D-Dusseldorf, Germany.
9. L. A. V. Teixeira, Y. Tokuda, T. Toko and K. Morita, 2009 : Behavior and State of Boron in CaO - SiO₂ Slags during Refining of Solar Grade Silicon, ISIJ Inter., 49(6), pp. 777-782.
10. K.C. Mills, 1995 : 9 Viscosities of molten slags, SLAG ATLAS, 2nd Ed, Verein Deutscher Eisenhüttenleute(VDEh), p. 359, 361, Velag Stahleisen GmbH, D-Dusseldorf, Germany.
11. L. A. V. Teixeira and K. Morita, 2009 : Removal of boron from molten silicon using CaO-SiO₂ based slags, ISIJ Inter., 49(6), pp. 783-787



司空成大

- 2008년 경북대학교 금속신소재 공학과 졸업
- 2010년 경북대학교 공학석사 (금속신소재공학)
- 현재 (주) GRM



崔丙鎭

- 1980년 경북대학교 금속공학과
- 1985년 경북대학교 대학원 공학석사 (금속공학)
- 1992년 경북대학교 대학원 공학박사 (금속공학)
- 현재 대구보건대학 교수

孫豪祥

- 현재 경북대학교 금속신소재공학과 교수
- 당학회지 제11권 6호 참조