

Silicon purification through acid leaching and unidirectional solidification

Jung-Hyun Eum, Hyo-Sik Chang, Hyung-Tae Kim and Kyoong Choi[†]

KICET Icheon Branch, Icheon 467-843, Korea

(Received October 31, 2008)

(Accepted November 11, 2008)

Abstract Recently the shortage of silicon resources especially for poly-silicon of purity higher than 99.9999 % leads to search for the more cheap and quick synthesizing routes for silicon feedstock. In order to solve this situation, we investigated the purification process of metallurgical grade (MG) silicon of purity around 99 % by the acid leaching and following the unidirectional solidification. MG-Si lumps are pulverized with a planetary mill, and then leached with HCl/HNO₃/HF acid solution. As a result, the concentration of metal impurities including Al, Fe, Ca, Mn, etc. decreased dramatically. This process led to silicon content higher than 99.99 %. The purified silicon powders were compacted and have been melted and uni-directionally solidified with heat exchange method (HEM) furnace. The properties of multicrystalline silicon ingots were specific resistance of 0.3 Ω·cm and minority carrier life time (MCLT) of 3.8 μ·sec.

Key words Silicon purification, Acid leaching, Uni-directional solidification, Solar cell, HEM, SoG-Si

산처리와 일방향 응고를 이용한 실리콘 정제

음정현, 장효식, 김형태, 최균^{*}

요업기술원 이천분원, 이천, 467-843

(2008년 10월 31일 접수)

(2008년 11월 11일 심사완료)

요약 최근 실리콘 원료의 부족에 따른 가격상승으로 인하여 99.9999 % 이상의 순도를 지닌 폴리 실리콘을 더 저렴하게 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 순도 99 %의 금속급 실리콘(MG-Si)을 원료로 산처리와 일방향 응고를 통해 고순도로 정제하는 연구를 수행하였다. MG-Si 덩어리를 플래너터리 밀로 분쇄한 후 HCl/HNO₃/HF 산 수용액에서 처리하였다. 그 결과 Al, Fe, Ca, Mn 등과 같은 금속 불순물들의 실리콘 내 함량이 크게 감소하면서 실리콘의 순도는 99.995 %까지 향상되었다. 정제된 실리콘 분말을 성형한 후 HEM로를 이용하여 용융시킨 뒤, 일방향 응고를 통하여 잉곳을 제조하였다. 성장시킨 다결정 실리콘 잉곳은 0.3 Ω·cm의 비저항과 3.8 μ·sec의 열 운반자 소멸시간(minority carrier life time)을 나타내었다.

1. 서론

지난 10년간 태양광 산업분야는 차세대 대체에너지로 기대되면서 많은 발전을 이루어왔다. 그 중심에는 실리콘 태양전지가 있으며 앞으로 향후 10년 간은 이러한 추세가 지속될 것으로 예상된다[1]. 그러나 결정질 실리콘 태양전지의 발전에 따라 실리콘의 수요가 크게 증가하였으나 공급은 이에 따라가지 못하여 실리콘 원자재 가격이 크게 상승하고 있다. 기존의 태양전지용 실리콘(SoG-Si)의 주요 공급은 반도체용 실리콘(EG-Si)의 부산물을 재활용한 것이 대부분이었으나 지속적인 수요증

가로 인해 이 방법으로는 수요를 충족할 수 없게 되었다[1]. 최근의 폴리 실리콘 가격의 급등으로 인하여 결정질 실리콘 태양전지를 생산하는 비용 중 60 % 정도가 실리콘 웨이퍼의 제조에 소요됨으로써 그 비용을 줄이는 것이 태양전지의 경제성 확보에 가장 큰 요소가 되고 있다[2].

일반적으로 태양전지에 사용되는 실리콘 웨이퍼는 반도체용(9~11 N)에 비해 낮은 순도의 것(6~8 N)을 사용하고 있다. 태양전지용으로 사용되기 위한 실리콘의 최대 허용 불순물 농도는 Table 1과 같다[1]. 대표적인 고순도 정제법인 증류법(distillation)의 경우 정제 후 높은 순도의 실리콘을 얻을 수 있으나 화학적인 반응과 분해를 이용하기 때문에 시간과 비용이 많이 들게 된다. 이를 대체하기 위한 다양한 방법들이 제시되어 왔는데 그 대안 중 금속급 실리콘(MG-Si)을 물리적인 방법을 통해

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-645-1456

Fax: +82-31-645-1493

E-mail: knchoi@kicet.re.kr

Table 1
Impurity concentration for MG, UMG and SoG silicon [4]

Element	MG-Si (ppmw)	UMG-Si (ppmw)	SoG-Si (ppmw)
B	40	<30	<1
P	20	<15	<5
O	3000	<2000	<10
C	600	<250	<10
Fe	2000	<150	<10
Al	100~200	<50	<2
Ca	500~600	<500	<2
Ti	200	<5	<1
Cr	50	<15	<1

불순물을 제거하는 방법이 있다[1, 4]. 이는 실리콘을 완전히 녹인 후 응고될 때 불순물들의 편석계수 및 고용도의 차이를 이용하여 불순물을 제거하는 방식이다.

본 실험에서는 금속급 실리콘을 산처리를 통해 1차적으로 불순물 제거를 한 후 일방향 응고법으로 다결정 실리콘 잉곳으로 성장시켜 실리콘 순도를 향상시켰다. 산처리 방법은 저순도 실리콘을 여러 종류의 산과 반응시켜 불순물을 용해시켜 제거하는 방법이다. 이 방법으로 99.9~99.97%의 순도를 얻는 것이 가능하다[5]. 산처리에 의한 정제법은 Fe, Al, Ca과 같은 금속불순물의 제거에는 효과적이거나, B, P과 같은 도핑 원소들을 제거하는 데에는 효과가 별로 없어서 다른 방법을 이용해야 한다[6].

2. 실험 방법

본 실험의 원료로는 상업적으로 판매되는 금속급 실리콘 럼프(98.5%, Aldrich)를 사용하였다. 실리콘 럼프 내 불순물의 함량을 확인하기 위하여 ICP-MS 분석을 하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 산처리 효과를 증대시키기 위하여 유발에서 1차 파쇄(평균 입도 약 100 μm)한 후 플래너터리 밀(Planetary mill, Fritsch Pulverisette P-5)을 이용한 2차 분쇄를 실행하였다. 분쇄 시 지르코니아 볼 200 g과 실리콘 분말 50 g을 지르코니아 자

Table 2
Impurity concentration in raw materials

Element	Aldrich 98.5 %	Element	Aldrich 98.5 %
Ca (mg/kg)	629	Cu (mg/kg)	4
Al (mg/kg)	2300	Zn (mg/kg)	<1
Fe (mg/kg)	3600	Co (mg/kg)	1
Ti (mg/kg)	300	V (mg/kg)	38
Mn (mg/kg)	80	Cr (mg/kg)	4
Na (mg/kg)	3	La (mg/kg)	1
Mg (mg/kg)	3	Y (mg/kg)	1
K (mg/kg)	2	Nd (mg/kg)	1
Ni (mg/kg)	25	Ce (mg/kg)	1
Cu (mg/kg)	4	Si (wt %)	99.3

(250 ml)에 담고 용매(3% HCl)를 채워 습식 분쇄하였다. 이 때 분쇄속도는 200 rpm, 분쇄시간은 1시간, 4시간, 16시간으로 늘려가면서 분말의 입자크기 및 비표면적을 각각 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-6390)과 비표면적 분석기(BEL Japan, Belsorp-mini II)를 이용하여 분석하였다. 분쇄한 실리콘을 HCl/HNO₃/HF 혼합 수용액에서 60°C 중탕으로 12시간 동안 반응시켜 불순물을 제거하였다. 그 후 감소한 불순물의 양을 측정하여 산처리 전후의 차이를 알아보았다.

정제된 실리콘을 1 ton/m²의 압력으로 단축 성형한 후 2000 bar의 압력으로 CIP(cold isostatic pressing)하였다. 내경 51 mm의 석영 도가니 내부에 RF 스퍼터를 이용하여 질화 실리콘을 코팅한 후, 실리콘 잉곳의 제조를 위하여 직경 30 mm, 두께 3 mm의 디스크를 석영도가니에 장입하였다. 초기 진공을 6.0×10⁻³ torr까지 펌핑한 후 알곤 가스를 주입하고 10°C/min의 속도로 1500°C까지 승온시킨 후 0.2°C/min의 속도로 냉각하여 일방향 응고시켰다.

정제된 실리콘의 불순물을 ICP-MS(Perkin Elmer, DRC II)와 ICP-OES(Perkin Elmer, Optima 3300DV)를 이용하여 분석하였다. 완성된 잉곳의 특성을 평가하기 위하여 비접촉식 비저항 측정기(Mirutech, RT-100)와 μ -PCD(Mirutech, WT-2000)를 이용하여 각각 비저항과 소수 운반자 소멸시간(minority carrier life time: MCLT)을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

일방향 응고(unidirectional solidification)는 용융된 실리콘이 응고되는 동안 고상과 액상 간의 고용도의 차이를 이용하여 불순물을 제거하는 방법이다[7]. 대부분의 금속 불순물은 실리콘의 용융점인 1414°C 근처에서 고용도가 크게 감소한다[8]. 이러한 현상은 편석 계수가 작은 불순물일수록 효과적으로 나타난다. HEM(Heat Exchange Method)법은 도가니 하부 방향으로 열을 배출하여 조대(粗大)한 결정립의 일방향 성장을 유도하면서 응고를 시키는 방법이다. HEM의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 다결정 실리콘에서 입계(grain boundary)에는 불순물이 편석되어 그 불순물에 의해 전하 운반자(carrier)의 트랩을 일으키게 되므로 변환효율에 악영향을 미친다. 또한 열 응력에 의해 실리콘 잉곳에 균열이 발생할 수 있으므로 균열 없는 잉곳을 얻기 위해서는 열의 배출을 아래 방향으로 유도하여 조대한 결정립으로 성장시키는 것이 매우 중요하다. 또한 고액 계면을 일정하게 유지하여 열 응력을 줄이고 불순물이 잉곳의 윗 쪽으로 몰릴 수 있도록 성장시켜야 한다.

먼저 실리콘의 밀링 시간에 따른 분쇄효과를 알아보았

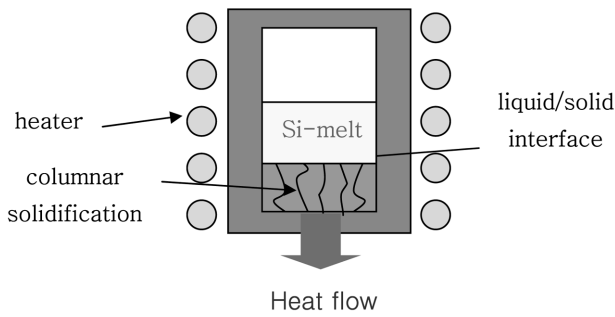


Fig. 1. Schematic description of HEM process.

다. 알루미나 유발을 사용하여 실리콘 럼프를 평균 입자 크기 100 μm 이하의 분말로 만든 후, planetary mill을 이용하여 2차 분쇄하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 분쇄 시간에 비례하여 실리콘 입자 크기가 감소하였고 입도 분포도 균일한 경향을 나타내었다. 분쇄 시간 별 주요 불순물 함유량은 Table 3과 같다. 금속 불순물 중 Ca와 Al의 경우 50%에 가까운 양이 감소하였으나, Fe, Ti, Mn의 경우에는 비슷하거나 오히려 증가하는 결과가 나왔다. 이는 planetary milling을 이용하여 실리콘 입자의 크기를 효과적으로 줄일 수 있으나 금속 불순물을 제거하는 데에는 별로 효과적이지 않음을 알 수 있었다.

BET법(Brunauer-Emmett-Teller)을 이용하여 측정한 비표면적과 입자크기를 Fig. 3에 나타내었다. 입자 크기는 4시간 분쇄한 경우 1 μm 이하로 감소하였고 16시간의 경우에는 150 nm까지 평균입자 크기를 줄일 수 있었다. 가장 균일하면서 미세하여 산처리 시 효과가 가장 좋을 것으로 기대되는 16시간 밀링한 분말을 이용하여 2차 산처리한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 산처리 전과 비교하여 Fe, Ca, Al, Ti, Mn 등 주요 금속 불순물의 함량이 크게 감소하였다. 한편, 원료 물질에서는 검출되지 않았던 Zirconium이 발견되었는데 이것은 planetary milling 시 사용되었던 Zirconia jar와 ball이 분쇄시 혼입된 것

Table 3
Impurity concentration of pulverized silicon (ppmw)

Time	Initial	1 hour	4 hours	16 hours
Ca	629	317	354	390
Al	2300	1217	1180	1371
Fe	3600	3876	3956	3853
Ti	300	450	490	440
Mn	80	130	130	120

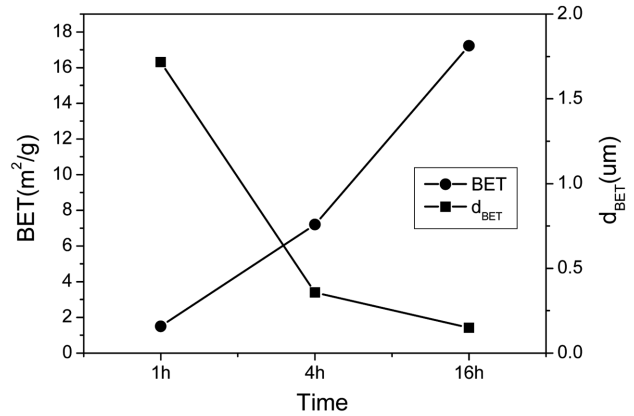


Fig. 3. Average particle size of pulverized silicon.

으로 보여진다. 산처리 후 실리콘의 순도는 99.995%로 실제 판매되는 UMG급 실리콘과 유사하거나 더 높은 수준이었다.

HEM로를 이용하여 성장시킨 실리콘 잉곳의 미세조직을 살펴보기 위하여 성장 방향으로 절단하였다(Fig. 5). 직경 50 mm, 높이 60 mm의 다결정 실리콘 잉곳의 단면을 살펴본 결과 잉곳에는 많은 균열이 존재하였다. 실리콘은 응고 시 9% 정도의 부피 팽창을 하는데 이 때의 응력으로 인하여 균열이 발생하는 것으로 판단된다. 잉곳의 수직면 중앙부의 결정립은 수 백 μm 의 입자크기를 갖는 반면, 도가니 벽면 부근으로 갈수록 결정립의 크기

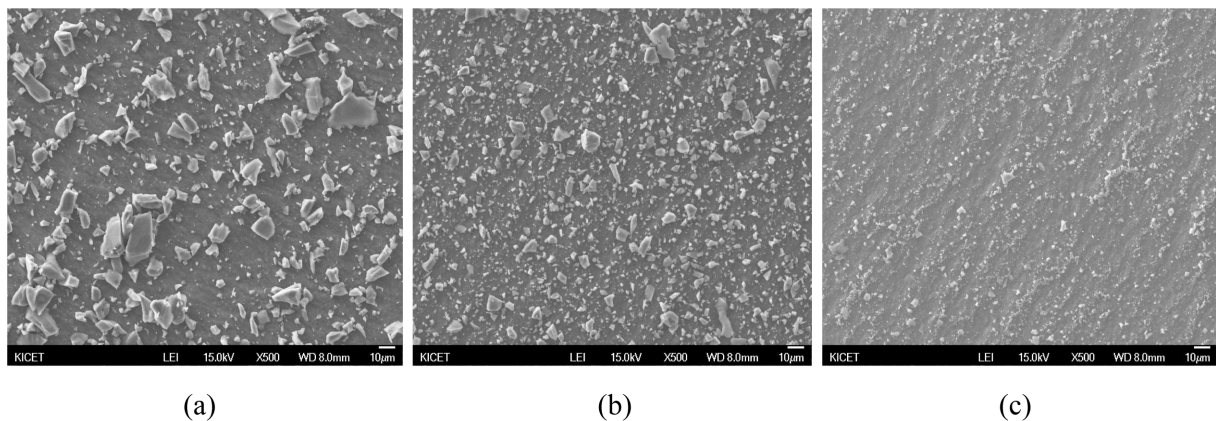


Fig. 2. SEM images of silicon powders pulverized by planetary milling; (a) t = 1 h, (b) t = 4 h, (c) t = 16 h.

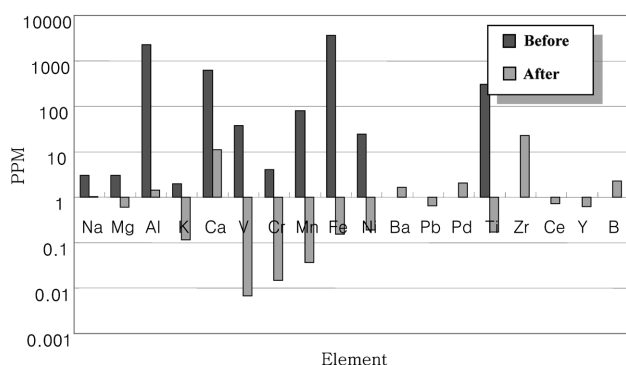
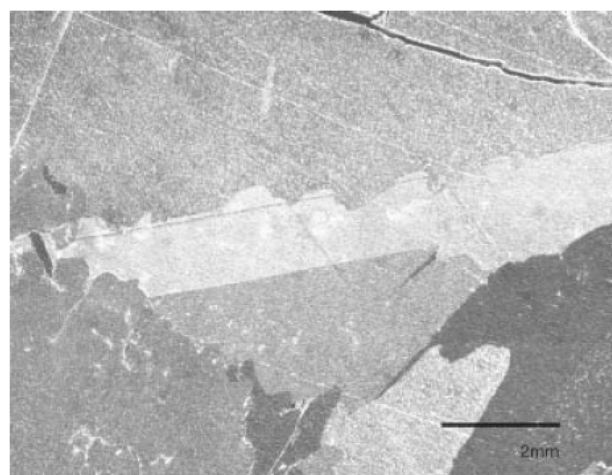


Fig. 4. Impurity concentration in silicon powder after acid leaching.



(a)



(b)

Fig. 5. Overall (a) and microstructural (b) images of multi-crystalline 2-inch silicon ingot grown by unidirectional solidification.

가 작아졌다(Fig 6). 이는 실리콘 응고 시 내부는 서서히 냉각되면서 충분한 입자성장이 이루어진 반면, 도가니 벽면 쪽에서는 열이 빨리 빠져나가면서 급격한 응고

Table 4
Resistivity and minority carrier life time of the grown silicon ingots

Resistivity (10 spots)	ingot 1	ingot 2	u-PCD (scan)	Lifetime (us)
type	p-type	p-type	Average	5.4
ρ_{ave} (Ωcm)	0.333	0.270	Deviation (%)	120
ρ_{max}	0.552	0.399	Median	3.8
ρ_{min}	0.167	0.169	Minimum	0.4
σ	0.099	0.063	Maximum	74

가 이루어진 것으로 추정된다.

표면저항 측정기와 μ -PCD를 이용해 측정한 실리콘 잉곳의 특성을 각각 Table 4에 나타내었다. 비저항은 평균 0.3 Ωcm 이었으며 소수 운반자 소멸시간(MCLT)는 3.8 μs 이었다. 이 값은 태양전지용 실리콘 웨이퍼로 사용되기에는 부족하지만 일반적인 UMG급 실리콘으로 제작된 잉곳보다는 훨씬 우수한 값이다. 이런 낮은 비저항과 높은 MCLT 값이 나타나는 이유는 전자와 정공의 재결합 중심(recombination center)으로 작용하는 Fe, Co 등의 금속 불순물의 농도가 크게 낮아진 것에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

금속급 실리콘을 산처리와 일방향 응고법에 의하여 태양전지용 실리콘으로 정제하는 실험을 실시하였다. 금속급 실리콘 럼프를 planetary mill을 이용하여 16시간 이상 분쇄하였을 경우 평균 150 nm 크기의 균일한 입자를 얻을 수 있었다. 이 분말을 산처리하여 99.995 %의 순도를 갖는 UMG급 실리콘 분말을 얻을 수 있었다. HEM 로를 이용해 성장시킨 다결정 실리콘 잉곳은 평균 0.3 Ωcm 의 비저항과 3.8 μs 의 소수 운반자 소멸시간(MCLT)을 갖는 것으로 평가되었다. 태양전지 급으로 정제하기 위해서는 일방향 응고법으로 제거가 어려운 B, P와 같은 도핑 원소들을 제거하기 위한 추가 공정이 필요하며 이에 대한 연구를 현재 진행 중에 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] P. Woditsch and W. Koch, "Solar grade silicon feed-

- stock supply for PV industry”, *Sol. En. Mater. Sol. Cells.* 72 (2002) 11.
- [2] A.D. Little, “16th European Photovoltaic Solar Energy Conference”, B. McNelis, W. Palz, H.A. Ossenbrink and P. Helm, Eds., Vol. 1 (James & James, London, 2000) p. 9.
- [3] D. Sarti and R. Einhaus, “Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry”, *Sol. En. Mater. Sol. Cells.* 72 (2002) 27.
- [4] A. Müller, M. Ghosh and P. Woditsch, “Silicon for photovoltaic applications”, *Mater. Eng. B* 134 (2006) 257.
- [5] I.C. Santos and M. H. Afonso, “Purification of metallurgical grade silicon by acid leaching”, *Hydrometallurgy* 23 (1990) 237.
- [6] K. Morita and T. Miki, “Thermodynamics of solar-grade-silicon refining”, *Intermetallics* 11 (2003) 1111.
- [7] J.M. Kim and Y.K. Kim, “Growth and characterization of 240kg multicrystalline silicon ingot grown by directional solidification”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 81 (2004) 217.
- [8] F.A Trumbore, “Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon”, *Bell Syst. Tech. J.* 39 (1960) 205.