



- (51) 국제특허분류:
H01L 31/18 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004518
- (22) 국제출원일: 2011년 6월 21일 (21.06.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0029530 2011년 3월 31일 (31.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 연세대학교 산학협력단 (INDUSTRY-ACADEMIC CO-OPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교, 120-749 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 민동준 (MIN, Dong Joon) [KR/KR]; 서울특별시 강남구 삼성2동 롯데아파트 101동 1404호, 135-863 Seoul (KR). 정은진 (JUNG, Eun Jin) [KR/KR]; 인천광역시 부평구 산곡1동 10-17,

403-832 Incheon (KR). 김완호 (KIM, Wan Ho) [KR/KR]; 서울특별시 서대문구 연희동 74-7번지 301호, 120-110 Seoul (KR).

(74) 대리인: 김영갑 (KO, Young Kap) 등; 경기도 성남시 분당구 수내동 21-1 MS 프라자 809호, 463-825 Gyeonggi-do (KR).

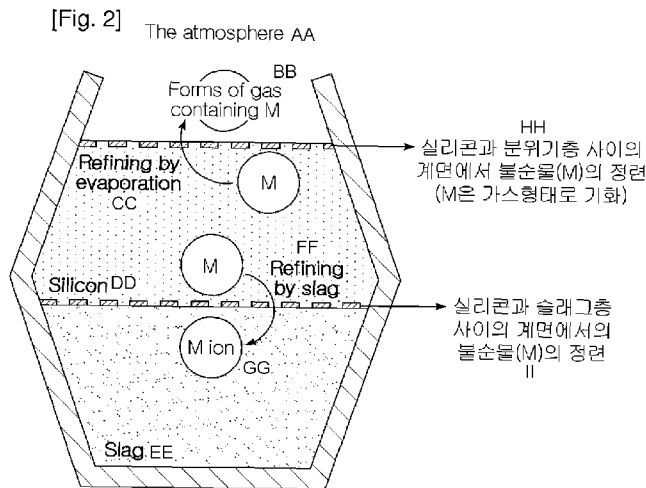
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR REFINING IMPURITIES IN MG-SI USING DIFFERENCE IN DENSITY OF SLAG AND SILICON

(54) 발명의 명칭 : 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si 중 불순물의 정련 방법



- AA ... The atmosphere
BB ... Forms of gas containing M
CC ... Refining by evaporation
DD ... Silicon
EE ... Slag
FF ... Refining by slag
GG ... M ion
HH ... Refine impurities (M) on interface between silicon and atmosphere layer (M is vaporized in gas form)
II ... Refine impurities (M) on interface between silicon and slag layer

(57) Abstract: Provided is a method for refining impurities in MG-Si using the difference in density of slag and silicon. The refining method of the present invention comprises the steps of: adjusting the atmosphere of a refining crucible to a reducible gas atmosphere of a gas mixture of Ar and H₂; charging a MG-Si raw material inside the crucible having the adjusted atmosphere, then heating and melting the MG-Si raw material; inserting the slag including SiO₂ having a higher density than the silicon into the MG-Si melted crucible; and not only reduction-refining on the interface of the inserted slag and melted Si, but also vaporization-refining the impurities in the MG-Si through a vaporization reaction of the melted Si of an upper portion.

(57) 요약서: 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si 중 불순물의 정련 방법이 제공된다. 본 발명의 정련방법은, 정련 도가니의 분위기를, Ar 과 H₂ 의 가스 혼합의 환원성 가스 분위기로 조절하는 공정; 상기 분위기로 조절된 도가니 내에 MG-Si 원료를 장입한후 가열함으로써 용융시키는 공정; 상기 MG-Si 용융된 도가니내에 실리콘 보다 밀도가 높은 SiO₂를 포함하는 슬래그를 투입하는 공정; 및 상기 투입된 슬래그와 용융 Si의 계면에서의 환원정련 뿐만 아니라 상부의 용융 Si의 기화반응을 통하여 MG-Si 중 불순물을 기화정련하는 공정;을 포함 포함한다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si 중 불순물의 정련 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속급 Si(이하, MG-Si)로부터 경제적인 태양전지용 Si(이하 SoG-Si)을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, Si중의 불순물을 제거하기 위하여 종래 적용되고 있는 장치가 복잡하고 낮은 경제성의 Siemens 공정과 같은 기상정련법의 한계를 해결하기 위한 것으로, 슬래그와 실리콘간의 밀도차이와 공정분위기의 최적화를 통하여 실리콘중 불순물을 슬래그 정련함과 동시에 기화정련을 동시에 가능하게 하는 슬래그를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 행해지는 태양전지용 Si 제조기술은 Trichloro-silane(TCS) 또는 Mono-silane(MS)을 경유하는 기상공정으로 Siemens 공정 기술이 주요 방법으로 적용되고 있다. 상기 기상 경유 공정은 규석 광석으로 제조된 금속 실리콘(MG-Si)를 HCl을 이용하여 기상정제 후, H₂로 재환원하는 공정을 반복하여 고순도의 폴리 실리콘을 제조하는 방법으로서 반도체 산업용 고순도 실리콘 제조에 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 상기 방법은 대규모의 설비투자비(설비투자 규모 >1억원/톤-Si)와 낮은 에너지효율성(약 120 kWh/kg)이 문제점으로 지적되고 있으므로 반도체 대비 저품위의 태양전지용 Si 제조에 있어서는 그 경제성을 제고할 필요성이 제기되고 있다.

[3]

- [4] 따라서 이에 대한 기술적 대응으로서, 최근에는 고비용의 기상법을 해결하기 위하여 야금학적인 정련법을 이용한 제조기술 개발이 세계적으로 주목받고 있다. 구체적으로, 금속 실리콘의 슬래그 처리, 편석 분리, 응고 급랭, 전자빔, 플라즈마에 의한 복화합물 상태로의 기화정련 등 야금학적 정련 공정을 적용하는 것을 들 수 있다. 이러한 야금학적 정련기술은 지적재산권에 관한 기술적 배타성을 제고할 수 있을 뿐만 아니라 기상법의 Si 대비 낮은 품위에도 불구하고 태양전지용 실리콘의 사용가능성을 제시함으로써 활발한 연구와 함께 실용화기술로 대두 되고 있는 실정이다.

- [5] 상기 야금학적 정련법의 장점은 MG-Si을 출발 물질로 하여 고온 정련 과정을 경유함으로써 높은 에너지효율성과 생산성을 주요 장점으로 하며, 기상법 대비 약 25% 수준의 설비 투자로 생산 가능한 것으로 보고되고 있다. 또한 기상법의 염화실렌 사용에 따른 환경적인 문제(법적, 기술적)를 근본적으로 회피함으로써 낮은 설비 투자 및 환경 부하 산업으로서 중소기업형 산업 육성에 적합한 기술 공정이다. 그러므로 Elkem사의 경우 2008년 세계최초로 2500톤 생산시설을

상용화와 함께 기상법 대비 25%의 에너지 수준으로 폴리 실리콘 생산을 목표로 설정한 바 있다.

- [6] 폴리 실리콘의 원료인 MG-Si중의 불순물은 사용 원료, 환원제의 품위 및 제조공정인 탄소 환원법에 의해 결정되는 것으로서, 주요 불순 성분은 P, B, 그리고 Ca, Mg와 같은 광석/코크스 기원성 원소로서 이에 대한 정련기술 개발이 핵심으로 다양한 정련기술 개발이 요청되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서 본 발명은 상기 종래기술 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, MG-Si 슬래그 환원정련시 불순물이 포함된 실리콘보다 밀도가 높은 슬래그를 이용함으로써 밀도차이에 의해서 도가니 내에서 슬래그가 실리콘보다 하부에 놓이게 됨으로써 하부의 용융 실리콘과 슬래그와의 계면에서의 환원정련 뿐만 아니라 상부에서 용융 실리콘표면의 불순물이 대기로 직접 기화되어 기화정련을 동시에 가능케 하는 복합정련방법을 제공함을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
 [9] 정련 도가니의 분위기를, Ar과 H₂의 가스혼합의 환원성 가스 분위기로 조절하는 공정;
 [10] 상기 분위기로 조절된 도가니 내에 MG-Si 원료를 장입한후 가열함으로써 용융시키는 공정;
 [11] 상기 MG-Si 용융된 도가니내에 실리콘 보다 밀도가 높은 SiO₂를 포함하는 슬래그를 투입하는 공정; 및
 [12] 상기 투입된 슬래그와 용융 Si의 계면에서의 환원정련 뿐만 아니라 상부의 용융 Si의 기화반응을 통하여 MG-Si중 불순물을 기화정련하는 공정;을 포함하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법에 관한 것이다.
- [13]
 [14] 상기 도가니는 graphite, SiO₂ 및 SiC 중 선택된 하나로 이루어짐이 바람직하다.
 [15]
 [16] 상기 도가니내에 MG-Si 원료를 장입한후 1450°C 이상의 온도로 가열함이 바람직하다.
 [17]
 [18] 상기 슬래그는 SiO₂와, CaF₂, CaO, FeO, MgO 및 MnO중 선택된 하나를 포함하는 2원계 슬래그시스템인 것이 바람직하다.
 [19]
 [20] 상기 슬래그는 SiO₂와, Al₂O₃-CaO, Al₂O₃-FeO, Al₂O₃-MgO, CaO-CaF₂, CaO-FeO, CaO-MgO, CaO-MnO, FeO-MgO, FeO-MnO 및 FeO-Na₂O중 선택된 하나를

포함하는 3원계 슬래그시스템인 것이 바람직하다.

[21]

[22] 상기 슬래그는 SiO_2 와, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-MgO}$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Na}_2\text{O}$, $\text{FeO-MgO-Na}_2\text{O}$ 및 CaO-FeO-MnO 중 선택된 하나를 포함하는 4원계 슬래그시스템인 것이 바람직하다.

[23]

발명의 효과

[24] 상기 본 발명에 의하면 야금학적 정련 공정을 적용하여 불순물의 슬래그정련과 기화정련을 동시에 이용하여 연속작업이 가능함으로써 생산성이 높을 뿐만 아니라 실리콘 제품의 품질 및 공정 안정성을 향상시킬 수 있다.

[25] 또한 종래 기상법에 의한 정련에 비해 비용효율이 높고 처리 방법이 용이할 뿐만 아니라 환경오염을 야기할 수 있는 원인을 원칙적으로 제거할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명의 슬래그를 이용한 실리콘 정련시 밀도차에 의하여 도가니 내에서의 실리콘과 슬래그의 배치상태를 나타내는 장치의 모식도이다.

[27] 도 2는 도 1의 장치에서 실리콘과 슬래그의 계면에서와 실리콘과 대기의 계면으로부터 불순물의 슬래그정련 및 기화정련과정을 나타낸 모식도이다.

[28] 도 3은 본 발명에서 슬래그정련과 기화정련을 동시에 수행하였을 때의 결과를 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[30] 본 발명은 MG-Si으로부터 SoG-Si을 제조하기 위한 공정 기술에 관한 것으로, 실리콘중 편석계수가 높은 불순물은 통상의 일방향 응고시스템으로 편석을 이용하여 제거하기는 어렵다. 따라서 본 발명은 MG-Si 중 불순물을 효과적으로 제거하기 위하여, 실리콘과 슬래그와의 밀도차이를 이용하여 용탕의 하부에는 슬래그와 용융 Si과의 계면에서의 환원정련반응을 통하여, 그리고 용탕의 표면에서는 불순물의 기화정련을 통하여 MG-Si중 불순물을 효과적으로 정련할 수 있는 방법에 관한 것이다.

[31]

[32] 먼저, 본 발명에서는 정련 도가니의 분위기를 환원성 분위기로 조절한다.

[33] 도 1은 본 발명의 슬래그를 이용한 실리콘 정련의 환원정련반응장치를 나타낸 모식도이다. 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 장치에서 정련 도가니의 분위기를 환원성 가스 분위기로 제어하는데, 구체적으로 $\text{Ar}+\text{H}_2(\text{H}_2\text{O})$ 의 혼합 환원성 가스 분위기로 조절한다.

[34] 상기와 같이 분위기 가스로서 불활성 가스를 이용하는 것은 도가니 내의 산소 분압을 상대적으로 낮추어 산화정련 효과에 의한 용융 Si 중 P의 Phosphate(PO_4^{3-})상태로의 슬래그중 제거를 억제하기 위함이다.

- [35] 이에 더하여, 본 발명에서는 상기 정련 도가니 내의 산소 분압을 보다 효과적으로 낮추어 용융 Si 중 P를 Phosphide (P^{3-}) ion의 형태로 슬래그 중 제거를 도모하기 위하여 상기 분위기 가스로서 H_2 를 환원성 가스로서 이용한다.
- [36] 한편 본 발명에서 상기 도가니는 graphite, SiO_2 및 SiC 중 선택된 하나로 이루어짐이 소망스럽다.
- [37]
- [38] 다음으로, 본 발명에서는 상기 분위기로 조절된 도가니 내에 MG-Si 원료를 장입하여 용융시키는데, 이때 충분한 용융을 위해 도가니의 온도를 $1450^{\circ}C$ 이상으로 관리함이 바람직하다.
- [39] 이어 본 발명에서는 상기 MG-Si 용융된 도가니내에 실리콘 보다 밀도가 높은 SiO_2 를 포함하는 슬래그를 투입한다. 이러한 슬래그의 투입이 있으면, 그 밀도차이에 의하여 슬래그는 도가니내에서 용융 Si의 하부에 위치하게 된다.
- [40] 본 발명에서는 상기와 같이, 용융 Si 보다 밀도가 상대적으로 높은 다양한 슬래그 시스템을 이용할 수 있으며, 특정한 슬래그 시스템에 제한되는 것은 아니다.
- [41] 바람직하게는, 상기 슬래그는 SiO_2 와, CaF_2 , CaO, FeO, MgO 및 MnO 중 선택된 하나를 포함하는 2원계 슬래그시스템일 수가 있다.
- [42] 또한 상기 슬래그는 SiO_2 와, Al_2O_3 -CaO, Al_2O_3 -FeO, Al_2O_3 -MgO, CaO- CaF_2 , CaO-FeO, CaO-MgO, CaO-MnO, FeO-MgO, FeO-MnO 및 FeO- Na_2O 중 선택된 하나를 포함하는 3원계 슬래그시스템일 수가 있다.
- [43] 그리고 상기 슬래그는 SiO_2 와, Al_2O_3 - CaF_2 -MgO, CaO- Al_2O_3 -MgO, CaO- Al_2O_3 -MnO, Al_2O_3 -FeO-MgO, Al_2O_3 -CaO- Na_2O , FeO-MgO- Na_2O 및 CaO-FeO-MnO 중 선택된 하나를 포함하는 4원계 슬래그시스템일 수도 있다.
- [44] 표 1은 본 발명의 조건에 부합되는 2원계 이상의 SiO_2 based system 슬래그에 관한 밀도를 나타낸다.
- [45] [표 1]
- [46]

Composition			Density (g/cm ³)
Silicon			2.33
Binary system	SiO ₂ -	CaF ₂	2.26 - 2.52
		CaO	2.45 - 2.65
		FeO	3.6 - 5.0
		MgO	2.44 - 2.6
		MnO	3.2 - 3.8
Ternary system		Al ₂ O ₃ -CaO	2.32 - 3.2
		Al ₂ O ₃ -FeO	3.43 - 4.1
		Al ₂ O ₃ -MgO	2.19 - 2.74
		CaO-CaF ₂	2.55 - 2.7
		CaO-FeO	2.9 - 4.3
CaO-MgO		2.55 - 2.88	
CaO-MnO		2.6 - 3.6	
FeO-MgO		2.84 - 3.31	
FeO-MnO		3.34 - 4.3	
FeO-Na ₂ O		2.2 - 2.87	
Quaternary system	Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -MgO	2.5 - 2.8	
	CaO-Al ₂ O ₃ -MgO	2.6 - 2.93	
	CaO-Al ₂ O ₃ -MnO	2.7 - 3.6	
	Al ₂ O ₃ -FeO-MgO	2.88 - 3.05	
	Al ₂ O ₃ -CaO-Na ₂ O	2.55 - 2.95	
	FeO-MgO-Na ₂ O	2.98 - 3.05	
	CaO-FeO-MnO	3.4 - 3.6	

[47]

[48] 마지막으로, 본 발명에서는 상기 투입된 하부에 위치한 슬래그와 용융 Si의 계면에서의 환원정련 뿐만 아니라 상부의 용융 Si의 기화반응을 통하여 MG-Si중 불순물을 정련한다.

[49]

[50] 도 2는 본 발명에서 실리콘과 슬래그의 계면에서와 실리콘과 대기의 계면으로부터 불순물의 슬래그정련 및 기화정련과정을 나타낸 모식도이다.

[51]

도 2에 나타난 바와 같이, 먼저 본 발명의 용융 Si와 슬래그 계면에서의 환원반응을 통한 환원정련공정은 수소분위기의 환원정련 반응을 통하여 산소분압 제어에 의해 실리콘 중 인과 같은 불순물인 M을 계면반응을 통해 M이온으로 하방의 슬래그측으로 이동시킨다. 상세하게 설명하면, 본 발명은 통상의 용융실리콘과 슬래그의 정련과정 등에서 계면에서의 평형 산소분압 제어에 따른 슬래그 중 예컨대 불순물인 P의 이온 안정성을 변화시킴으로써, MG-Si중 불순물인 P를 분리제거 할 수 있다. 이때, 실리콘중 불순물 P는 Si/SiO₂

의 계면산소분압의 제어에 따라 안정성이 변화하며, 임계산소분압은 슬래그의 조성에 따라 차이는 있으나, p_{O_2} 가 약 $10^{-16.5}$ atm(임계산소분압) 부근에서 반응 기구가 변화하는 것으로 알려져 있다. 다시 말하면, 본 발명에서는 환원가스 분위기하에서 Si/SiO₂의 계면산소분압을 임계산소분압 이하로 낮춤으로써 용융 Si중 불순물인 P를 Phosphide (P³⁻) ion의 형태로 그 하부의 슬래그중으로 효과적으로 제거할 수 있는 것이다.

[52] 또한 본 발명에서 슬래그 중 P이온의 안정성은 정련 슬래그 중의 양이온(염기성 산화물의 이온)과의 친화력에 의해 크게 영향을 받게 되므로, 이와 같은 산소분압과 양이온과의 상호작용제어를 위한 상술한 슬래그 설계가 중요하다 할 수 있다.

[53]

[54] 또한 본 발명에서는 도 2와 같이, 실리콘 보다 증기압이 높은 불순물이 용융 실리콘과 대기의 계면을 통하여 기화정련되어 제거된다. 하기 표 2는 본 발명의 조건에 부합하는 실리콘과 실리콘내의 불순물들의 증기압을 나타낸 것이다.

[55] [표 2]

[56]

No.	metal	X(wt%)	X(mol)	Si(mol)	X(mol%)	γ (activity coeff.)	G(cal)	p_o (atm)	p (atm)
1	Mg	0.5	0.0205677	3.5421858	0.005773	6.363	-9348.02	14.203139	0.5217296
2	Ca	0.5	0.012475	3.5421858	0.0035095	0.0016	806.14	0.7954676	4.467E-06
3	Al	0.5	0.0185322	3.5421858	0.0052046	4.462	26410.59	0.0005549	1.289E-05
4	Si	99.5			0.995		47302.74	1.475E-06	1.475E-06
5	P	0.5	0.0161447	3.5421858	0.0045371	1	-62051.8		5.5098E-05

[57]

[58] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실리콘 보다 증기압이 상대적으로 높은 P, Mg, Ca, Al은 기화정련에 의해 용융 실리콘으로부터 대기중으로 배출제거 됨을 알 수 있다.

[59] 한편 본 발명에서 기화정련에 의해 제거되는 불순원소는 그 증기압이 실리콘 보다 상대적으로 높은 모든 불순원소들이 기화정련 될 수 있으며, 상기 표 2의 기재에 제한되는 것은 아니다. 예컨대 상기 표 2에 제시되지 않은 기화가능한 불순물(B, Na, K, Fe, etc.)들도 실리콘중 그 원소의 활동도계수 및 열역학 데이터를 알면 증기압을 구할 수 있으며, 그 결과 실리콘 보다 높은 증기압을 가지면 모두 기화정련의 대상이 될 수 있다.

[60] 도 3은 본 발명에서 Ar가스와 H₂가스의 혼합비율을 변화시켜 슬래그정련과 기화정련을 동시에 수행하였을 때의 결과를 나타낸 모식도이다. 도 3에 나타난 바와 같이, Ar가스만 혼입하여 공급한 것과 Ar가스와 H₂가스를 혼합하여 정련한 결과를 비교해볼 때, Ar가스와 H₂가스를 혼합하여 공급하는 것이 불순물의 인의 슬래그 환원정련효과가 더 큰 것을 알 수 있으며, 나아가, H₂가스는 PH₃의 가스화합물을 만들어 불순물인 P의 제거에 유효함을 알 수 있다.

[61]

[62] 상술한 바와 같이, 본 발명은 용융 실리콘 보다 상대적으로 높은 슬래그를 이용하여 슬래그를 용융 실리콘의 하부에 위치시킴으로써 용융실리콘과 슬래그의 계면반응을 통하여 불순물을 환원정련함과 동시에, 대기와 접촉하고 있는 용융 실리콘의 상부는 증기압의 차이에 따른 기화정련을 통하여 P등과 같은 불순물을 정련할 수 있다.

[63]

[64] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명하였으나, 본 발명은 다양한 변화와 변경을 적용할 수 있다. 본 발명은 상기 실시예를 적절히 변형하여 동일하게 응용할 수 있음이 명확하다. 따라서 상기 기재 내용은 하기 특허 청구 범위의 한계에 의해 정해지는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니다.

[65]

산업상 이용가능성

[66] 상술한 바와 같이, 본 발명은 야금학적 정련 공정을 적용한 환원정련법을 이용하여 실리콘의 산화손실을 막을 수 있고 연속작업이 가능하며 생산성이 높고 실리콘 제품의 품질 및 공정 안정성을 향상 시킬 수 있다.

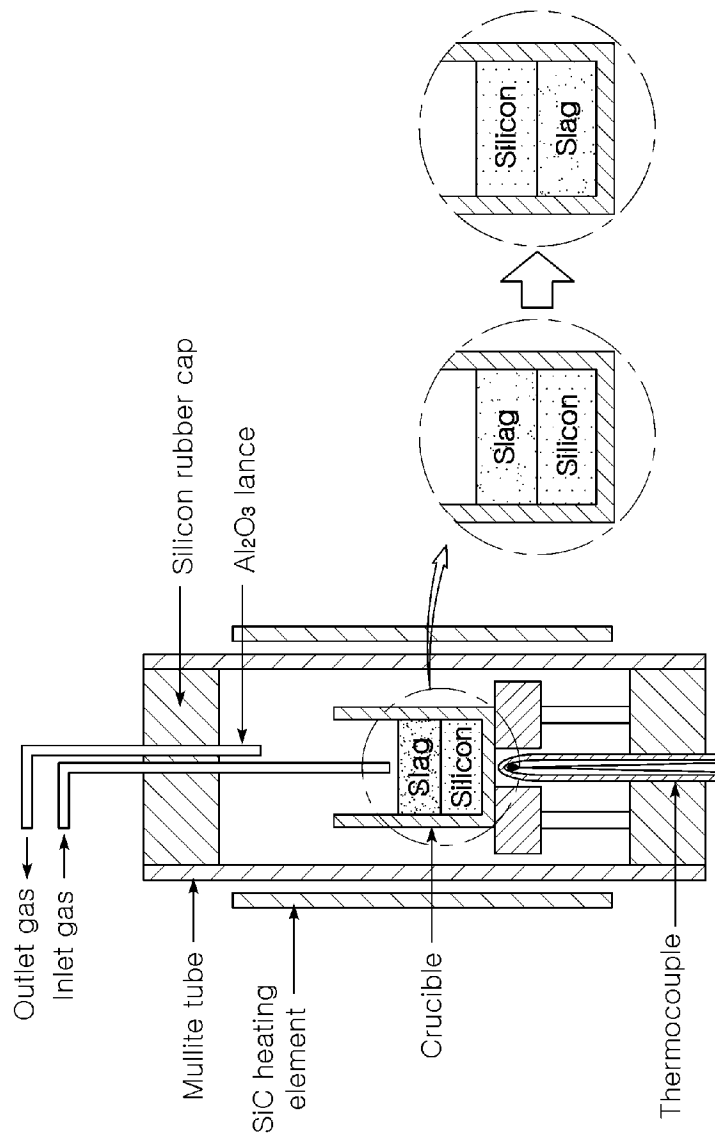
[67]

또한 기존 실리콘의 불순물 제거를 위해 널리 사용되는 기상법에 의한 정련에 비해 비용효율이 높고 처리 방법이 용이할 뿐 아니라, 환경오염을 야기할 수 있는 원인을 원칙적으로 제거 할 수 있으며 수소가스의 공급을 통해 인의 제거가 더 용이하다는 장점이 있다.

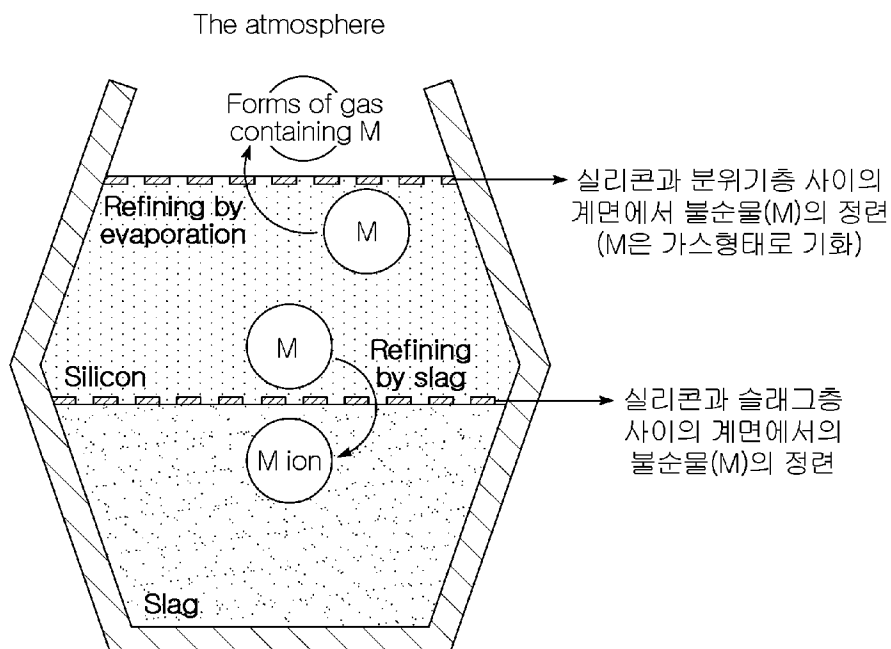
청구범위

- [청구항 1] 정련 도가니의 분위기를, Ar과 H₂의 가스혼합의 환원성 가스 분위기로 조절하는 공정;
상기 분위기로 조절된 도가니 내에 MG-Si 원료를 장입한후 가열함으로써 용융시키는 공정;
상기 MG-Si 용융된 도가니내에 실리콘 보다 밀도가 높은 SiO₂를 포함하는 슬래그를 투입하는 공정; 및
상기 투입된 슬래그와 용융 Si의 계면에서의 환원정련 뿐만 아니라 상부의 용융 Si의 기화반응을 통하여 MG-Si중 불순물을 기화정련하는 공정;을 포함하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서, 상기 도가니는 graphite, SiO₂ 및 SiC 중 선택된 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서, 상기 도가니내에 MG-Si 원료를 장입한후 1450°C 이상의 온도로 가열함을 특징으로 하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서, 상기 슬래그는 SiO₂와, CaF₂, CaO, FeO, MgO 및 MnO중 선택된 하나를 포함하는 2원계 슬래그시스템인 것을 특징으로 하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서, 상기 슬래그는 SiO₂와, Al₂O₃-CaO, Al₂O₃-FeO, Al₂O₃-MgO, CaO-CaF₂, CaO-FeO, CaO-MgO, CaO-MnO, FeO-MgO, FeO-MnO 및 FeO-Na₂O중 선택된 하나를 포함하는 3원계 슬래그시스템인 것을 특징으로 하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서, 상기 슬래그는 SiO₂와, Al₂O₃-CaF₂-MgO, CaO-Al₂O₃-MgO, CaO-Al₂O₃-MnO, Al₂O₃-FeO-MgO, Al₂O₃-CaO-Na₂O, FeO-MgO-Na₂O 및 CaO-FeO-MnO 중 선택된 하나를 포함하는 4원계 슬래그시스템인 것을 특징으로 하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서, 상기 기화정련으로 실리콘 보다 증기압이 상대적으로 높은 불순물인 P, Mg, Ca, Al이 정련됨을 특징으로 하는 슬래그와 실리콘의 밀도차이를 이용한 MG-Si중 불순물의 정련 방법.

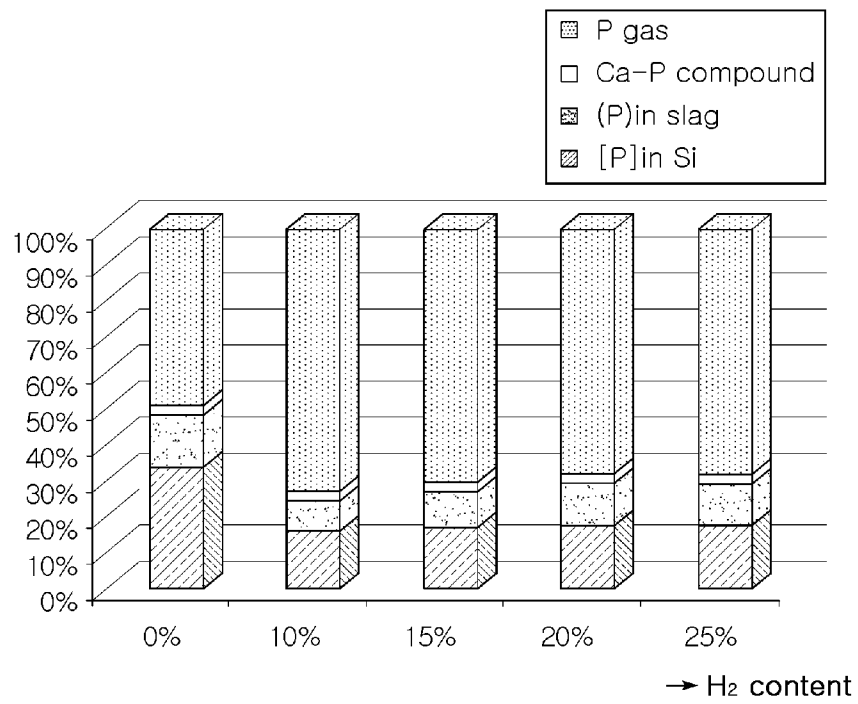
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/004518**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01L 31/18(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/18; C01B 33/037; H01L 21/322; C30B 21/02; C30B 15/04; C01B 33/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polycrystalline silicon, wafer, impurity, refining.**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98-16466 A1 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 23 April 1998 See abstract, figures 3-5, page 12 - page 16, claims 1-12	1-7
A	KR 10-2010-0050307 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 13 May 2010 See abstract, figures 1-2, paragraphs [0010]-[0016], claims 1-5	1-7
A	WO 06-59632 A1 (NORITAKE TCF CO., LTD. et al.) 08 June 2006 See abstract, figures 1-2, paragraphs [0008]-[0038], claims 1-5	1-7
A	JP 11-312683 A (SUMITOMO METAL IND LTD) 09 November 1999 See abstract, figures 1-3, paragraphs [0020]-[0030], claims 1-5	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 MARCH 2012 (05.03.2012)

Date of mailing of the international search report

08 MARCH 2012 (08.03.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2011/004518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 98-16466A1	23.04.1998	NONE	
KR 10-2010-0050307 A	13.05.2010	NONE	
WO 06-59632 A1	08.06.2006	AU 2005-310598 A1	08.06.2006
		AU 2005-310598 B2	03.12.2009
		CA 2587222 A1	08.06.2006
		CA 2587222 C	10.05.2011
		CN 101061065 A0	24.10.2007
		CN 101061065 B	27.07.2011
		EP 1820777 A1	22.08.2007
		KR 10-0945517 B1	09.03.2010
		US 2009-0139446 A1	04.06.2009
		WO 2006-059632 A1	08.06.2006
JP 11-312683 A	09.11.1999	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01L 31/18(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01L 31/18; C01B 33/037; H01L 21/322; C30B 21/02; C30B 15/04; C01B 33/02 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다결정실리콘, 웨이퍼, 불순물, 정련.		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 98-16466 A1 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) 1998.04.23 요약, 도면 3-5, 페이지 12 - 페이지 16, 청구항 제1-12항 참조	1-7
A	KR 10-2010-0050307 A (한국에너지기술연구원) 2010.05.13 요약, 도면 1-2, 단락 [0010]-[0016], 청구항 제1-5항 참조	1-7
A	WO 06-59632 A1 (NORITAKE TCF CO., Ltd, 외 1인) 2006.06.08 요약, 도면 1-2, 단락 [0008]-[0038], 청구항 제1-5항 참조	1-7
A	JP 11-312683 A (SUMITOMO METAL IND LTD) 1999.11.09 요약, 도면 1-3, 단락 [0020]-[0030], 청구항 제1-5항 참조	1-7
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 03월 05일 (05.03.2012)	국제조사보고서 발송일 2012년 03월 08일 (08.03.2012)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 김일환 전화번호 82-42-481-5780 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 98-16466A1	1998.04.23	없음	
KR 10-2010-0050307 A	2010.05.13	없음	
WO 06-59632 A1	2006.06.08	AU 2005-310598 A1	2006.06.08
		AU 2005-310598 B2	2009.12.03
		CA 2587222 A1	2006.06.08
		CA 2587222 C	2011.05.10
		CN 101061065 A0	2007.10.24
		CN 101061065 B	2011.07.27
		EP 1820777 A1	2007.08.22
		KR 10-0945517 B1	2010.03.09
		US 2009-0139446 A1	2009.06.04
		WO 2006-059632 A1	2006.06.08
JP 11-312683 A	1999.11.09	없음	