



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **14278** (13) **U**  
(51) МПК  
**C01B 33/021** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

### ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

#### (54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СИЛІЦІЮ

1

2

(21) u200509907

(22) 21.10.2005

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Повстаний Михайло Васильович, Соловйов Олег Володимирович, Хлопенова Ірина Анатоліївна

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

(57) Спосіб отримання силіцію, який включає пряме електродугове відновлення двооксигенту силіцію і його очищення, який **відрізняється** тим, що пряме електродугове відновлення двооксигенту силіцію здійснюють карбоном шляхом використання електродів складу C:SiO<sub>2</sub>.

Корисна модель належить до технології виробництва матеріалів напівпровідникової електроніки, а саме до способів для отримання силіцію високого ступеня чистоти (99,999 ваг. %) прямим карботермічним високотемпературним відновленням двооксигенту силіцію за допомогою електродугової плавки.

Відомо карботермічний спосіб для отримання силіцію прямим відновленням двооксигенту силіцію за допомогою електродугової плавки і двократним його очищенням [Aulich H.A., Grabmaier J.G., Schulte F.W., Urbach H.P., Mühlbauer A. Recent Advances In Carbotermic Production Of Solar-Grade Silicon Using High-Purity Starting Materials. Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Photovoltaic Sei. and Eng. Conf., Beijing, August 1986], в процесі якого використовуючи двоокис силіцію і карбон, здійснюють виробництво силіцію р-типу зі швидкістю 15 кг/год. Перед процесом відновлення проводять гранулювання SiO<sub>2</sub> та карбону методом брикетування або зернування за допомогою сполучних речовин. Початкові складові всипають через спеціальний отвір подачі, і, утворюючи інертну атмосферу для запобігання окислення, проводять струм крізь графітові електроди, тим самим, забезпечуючи необхідну температуру для процесу відновлення, внаслідок чого рідкий силіцій збігає через випускний графітовий жолоб. Отриманий таким чином матеріал очищують дворазовим витягуванням за методом Чохральського, і в подальшому його використовують для виготовлення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) сонячної енергії.

Однак недостатком способу є те, що джерелом втрат силіцію є винос цінної кремнеземовмісної сировини у вигляді летючого SiO і часток SiO<sub>2</sub> з

газами, що відходять, витягання силіцію при цьому досягає лише 60-75%; при температурі 1750°C, при якій рідкий силіцій виходить з жолобу печі, в розплаві силіцію знаходиться близько 400 ppm частин карбону, що значно більше розчинності карбону в твердому кремнії, крім того присутність часток карбиду силіцію несе за собою додаткові витрати на очищення за допомогою спеціальних фільтрів з інертного матеріалу; більшість домішок вносить в виплавлений силіцій рудна частина шихти початкової сировини - двоокис силіцію; отриманий силіцій через високий рівень домішок потребує додаткового кристалізаційного очищення дворазовим витягуванням за методом Чохральського.

В якості прототипу обрано спосіб для отримання силіцію високого ступеня чистоти (99,999 ваг. %) прямим електродуговим відновленням двооксигенту силіцію [Патент України № 5396, МІЖ C01B33/021 Спосіб отримання силіцію. // Заявл. 06.05.2004. Бюл. № 3 від 15.03.2005], в процесі якого в якості відновлювача обирають метали, які відповідають наступним властивостям для даної технології: достатньо висока електропровідність; незмішуваність з силіцієм навіть при дуже високих температурах; висока реакційна спроможність; високий ступінь чистоти; доступна ціна. В якості відновлюваної сировини використовують синтетичний SiO<sub>2</sub> у вигляді відпрацьованих кварцових виробів промислового виробництва або отриманий внаслідок двостадійного процесу піролізу рисової лузги. Процес виготовлення електродів складу Me:SiO<sub>2</sub> виробляють традиційними способами виготовлення електродів: шляхом змішування, пресування і спікання. Співвідношен-

(19) **UA** (11) **14278** (13) **U**

ня двооксигенту силіцію і метала-відновлювача беруть у відношенні 1:2. Відновлення силіцію роблять наступним чином: пропускають високочастотний струм крізь виготовленні електроди та зводять їх до виникнення дуги, а потім розводять для встановлення стійкої роботи дуги тим самим забезпечуючи температуру, необхідну для процесу відновлення силіцію по мірі плавлення електродів, при якій відновлення проходить по реакції:  $2\text{Me} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{MeO}$ . У результаті, рідкий відновлений силіцій збирається у вигляді краплин, після чого, його очищення здійснюють одноразовим витягуванням за Чохральским. Однак існують недоліки цього способу:

- використання в якості відновлювача металу, є джерелом внесення домішок у відновлюваний силіцій;

- присутність операції змішування початкових компонентів у процесі виготовлення електродів вносить додаткові забруднення шихти;

- використання в якості відновлювача металу, робить процес отримання силіцію більш дорогим за рахунок чималої ціни металу.

Таким чином, основними недоліками способу прототипу є використання в якості відновлювача металу, який додатково вносить домішки у відновлюваний силіцій, має недешеву ціну і створює необхідність додаткового очищення відновленого силіцію від утворених сполук металідів, що веде за собою, як наслідок, зростання собівартості силіцію.

В основу даної корисної моделі лягла задача створити такий спосіб отримання силіцію, технологічні особливості якого забезпечили б можливість підвищення виходу і чистоти відновлюваного силіцію при зменшенні собівартості силіцію.

Це досягається тим, що в способі отримання силіцію, який включає пряме електродугове відновлення двооксигенту силіцію і його очищення, пряме електродугове відновлення двооксигенту силіцію здійснюють карбоном шляхом використання електродів складу C:SiO<sub>2</sub>.

На відміну від прототипу, використання у якості відновлювача металу призводить до внесення додаткового забруднення відновлюваного силіцію, крім того недешева ціна металу збільшує ціну отриманого матеріалу, згідно запропонованому технічному рішенню застосування в технологічно-

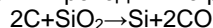
му процесі у якості відновлювача високочистого карбону і виготовлення електродів складу C : SiO<sub>2</sub> зменшує можливість забруднення відновлюваного силіцію різними домішками при значно невеликій ціні відновлювача, виключення операції змішування вихідних компонентів в процесі виготовлення електродів призводить до зменшення попадання забруднень до шихти - все це дозволяє отримувати технічний силіцій з виходом 65-80 ваг.% при зменшенні собівартості відновленого силіцію.

Приклад конкретного виконання.

У якості відновлюваної сировини використовують SiO<sub>2</sub>, отриманий внаслідок одностадійного процесу піролізу рисової лузги з контрольованим утримуванням карбону 1:2,3 і кислотним випалюванням 20% соляною кислотою або синтетичний SiO<sub>2</sub> у вигляді відпрацьованих кварцових виробів промислового виробництва.

Процес виготовлення електродів складу C : SiO<sub>2</sub> виробляємо способами пресування і спікання вихідних компонентів. Операція змішування при цьому відсутня, тому що при одностадійному процесі піролізу рисової лузги з контрольованим утримуванням карбону з'являється необхідна для відновлення кількість карбону внаслідок згорання органічних сполук рисової лузги.

Відновлення силіцію здійснюємо наступним чином: пропускаємо високочастотний струм крізь виготовленні електроди та зводимо їх до виникнення дуги, а потім розводимо для встановлення стійкої роботи дуги тим самим забезпечуючи температуру, необхідну для процесу відновлення силіцію по мірі плавлення електродів, при якій відновлення проходить по реакції:



У результаті, рідкий відновлюваний силіцій збирається у вигляді краплин, після чого його очищення здійснюємо одноразовим витягуванням за Чохральским.

Таким чином, запропонований спосіб відновлення силіцію з двооксигенту силіцію, дозволить забезпечити отримання силіцію за ціною 10-15 \$/кг за рахунок зменшення забруднення при використанні у якості відновлювача карбону та в процесі виробництва, скорочення стадій виготовлення електродів при збільшенні проценту виходу силіцію високого ступеню чистоти, все це обумовлює його промислове застосування.