



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 5396

(13) U

(51) 7 C01B33/021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ СИЛІЦІЮ

1

2

(21) 20040503388

(22) 06.05.2004

(24) 15.03.2005

(46) 15.03.2005, Бюл. № 3, 2005 р.

(72) Повстяний Михайло Васильович, Соповйов Олег Володимирович, Масенко Борис Павлович, Хлопенова Ірина Анатоліївна, Афонченкова Тетяна Миколаївна

(73) ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ 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 металом-відновлювачем шляхом використання електродів складу Me:SiO_2 і одноразовим очищенням.

Корисна модель належить до технології виробництва матеріалів напівпровідникової електроніки, а саме до способів для отримання силіцію високого ступеня чистоти (99,9999ааg.%) прямим металотермічним високотемпературним відновленням двооксигенту силіцію за допомогою електродугової плавки.

Відомий металотермічний спосіб отримання силіцію-сирця з двооксигенту силіцію (SiCb) (Josef Diell. Metallurgical Ways Of Silicon Meltstock Processing. Silicon Processing for Photovoltaics, edited by C.P. Khalak and K.V. Ravi. Elsevier Science Publishers B.V., 1987 pp.311), за допомогою якого процес проводять наступним чином: дрібнодисперсний порошок SiO_2 занурюють в графітовий реактор при постійному перемішуванні розплавленого алюмінію, який обирають у якості відновлювача, і при температурі 1100-1200°C здійснюють відновлення силіцію, яке досягає 65% з використаного двооксигенту силіцію. Утворена система рідкого сплаву Al-Si і шлаку $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ є не змішуваною. Більшу частину Al_2O_3 кристалізують при зменшенні температури в процесі видалення його з реактору. Отриманий силіцій очищують рекристалізаційними методами, а також за допомогою центрифугування в графітових тиглях.

Однак недоліком способу є те, що утворенні кристали силіцію вміщують у собі велику частину алюмінію 2000-4000pprt, в процесі кристалізації Si із розплаву Al-Si 12,6% силіцію втрачається і лишається в евтектиці, необхідна швидкість охолодження евтектики для виділення силіцію складає 60°C/год, що робить процес дуже довгим, відновлений Si потребує крім фракційної рекристалі-

зації додаткової стадії очищення від евтектичних розплавів в графітових тиглях при використанні центрифугування, що збільшує собівартість силіцію.

В якості прототипу обрано спосіб для отримання силіцію прямим відновленням двооксигенту силіцію за допомогою електродугової плавки і двократним його очищенням (Aulich H.A., Grabmaier J.G., Schultz F.W., Urbach H.P., Muhlbauer A. Recent Advances In Carbotermic Production Of Solar-Grade Silicon Using High-Purity Starting Materials. Proc. 2nd Int. Photovoltaic Sci and Eng. Conf, Beijing, August 1986), в процесі якого використовуючи двоокис силіцію і карбон, здійснюють виробництво силіцію р-типа зі швидкістю 15кг/год. Перед процесом відновлення проводять гранулювання SiO_2 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 існують недоліки цього способу:

- джерелом втрат силіцію є винос цінної кремнеземовмісної сировини у вигляді летючого SiO і часток SiO_2 з газами, що відходять, витягання силіцію при цьому досягає лише 60-75%;

(19) UA (11) 5396 (13) U

- при температурі 1750°C, при якій рідкий силіцій виходить з жолобу печі, в розплаві силіцію знаходиться близько 400ррт 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

Таким чином, основними недоліками способу прототипу є внесення домішок у відновлений силіцій, а також забруднення в процесі виробництва від футеровки печі, електродів, обладнання для шуровки і випуску плавки, допоміжних матеріалів, а також із рудної частини шихти початкової сировини, що веде за собою додаткові технологічні стадії очищення отриманого матеріалу, і, як наслідок, зростання собівартості силіцію

В основу даної корисної моделі поставлена задача створити такий спосіб отримання силіцію технологічні особливості якого забезпечили б можливість підвищення виходу і чистоти відновлюваного силіцію

Це досягається тим, що в спосіб отримання силіцію, який включає пряме електродугове відновлення двооксигенту силіцію і його очищення, пряме електродугове відновлення двооксигенту силіцію здійснюють металом-відновлювачем шляхом використання електродів складу $Me\ SiO_2$ і одноразовим очищенням

На відміну від прототипу використання у якості початкової сировини кварцового піску і карбонових матеріалів, а саме вугілля, коксу, деревного вугілля або у вигляді вугільних і газових саж, що призводить до внесення великої кількості домішок у виплавлений силіцій, згідно запропонованому технічному рішенню застосування в технологічному процесі у якості початкової сировини синтетичного SiO_2 у вигляді відпрацьованих кварцових виробів промислового виробництва або отриманого внаслідок двостадійного процесу піролізу рисової лузги і використання метала-відновлювача високого ступеня чистоти значно зменшує забруднення силіцію під час відновлення. Виключення безпосереднього контакту силіцію з конструктивними елементами

печі під час відновлення, а також виготовлення електродів складу $Me\ SiO_2$ дозволяє отримувати технічний силіцій з виходом 65-80ваг % і очищувати одноразовою перекристалізацією за Чохральським

Приклад конкретного виконання.

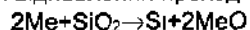
В якості відновлювача обрано метали, які відповідають наступним властивостям для даної технології

- достатньо висока електропровідність;
- незмішуваність з силіцієм навіть при дуже високих температурах;
- висока реакційна спроможність;
- найбільша різниця в електродних потенціалах з силіцієм,
- високий ступінь чистоти
- доступна ціна

У якості відновлюваної сировини використовуємо синтетичний SiO_2 у вигляді відпрацьованих кварцових виробів промислового виробництва або отриманий внаслідок двостадійного процесу піролізу рисової лузги

Процес виготовлення електродів складу $Me\ SiO_2$ виробляємо традиційними способами виготовлення електродів, шляхом змішування, пресування і спікання. Співвідношення двооксигенту силіцію і металавідновлювача беремо у відношенні 1:2, причому останній - трохи в нестачі

Відновлення силіцію робимо наступним чином: пропускаємо високочастотний струм крізь виготовлені 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 близько 2000°C, при якій відновлення проходить по реакції



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

Таким чином, запропонований спосіб відновлення силіцію з двооксигенту силіцію, дозволить забезпечити отримання силіцію за ціною 10-15\$/кг за рахунок зменшення забруднення при використанні початкової сировини та в процесі виробництва, скорочення стадій очищення та спрощення технології при збільшенні проценту виходу силіцію високого ступеню чистоти, все це обумовлює його промислове застосування