



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91885

(13) C2

(51) МПК (2009)

C30B 33/00

C30B 15/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ВИРОБНИЦТВА КРЕМНІЮ

1

(21) а200807851

(22) 10.06.2008

(24) 10.09.2010

(46) 10.09.2010, Бюл.№ 17, 2010 р.

(72) ГРИНЬ ГРИГОРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ, УШАНКІН
ЮРІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ(73) ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДА-
ЛЬНІСТЮ "ПРОЛОГ СЕМІКОР"

(56) SU 1824958, A1, 10.10.1995

US 2006/0016289, A1, 26.01.2006

US 2007/0077191, A1, 05.04.2007

Шашков Ю.М. Выращивание монокристаллов ме-
тодом вытягивания. - М.: Металлургия, 1982. - С.
143-151, 164-167.

2

(57) Спосіб переробки відходів виробництва кремнію, що включає плавлення відходів виробництва кремнію в кварцовому тиглі, витримку розплаву, витягування зливка із розплаву на затравку, який відрізняється тим, що процес здійснюють з відкритим екрануванням кварцового тигля з розплавом в атмосфері аргону під тиском не більше 200 Па та при величині його потоку не менше 1500 л/год., витримку розплаву здійснюють протягом 6-8 годин, витягування зливка із розплаву на затравку здійснюють зі швидкістю 0,7-0,8 мм/хв., а співвідношення внутрішнього діаметра кварцового тигля і діаметра зливка, що витягують із розплаву на затравку, підтримують в межах 2,6-3,0.

Винахід відноситься до області переробки відходів виробництва кремнію і може бути використаний для переробки відходів виробництва кремнію, які використовуються в якості сировини для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

В промисловому виробництві монокристалів і пластин кремнію утворюються так звані відходи виробництва кремнію у вигляді зливків, частин зливків, пластин, які за геометричними та електrofізичними параметрами не відповідають встановленим вимогам, а також залишків розплаву кремнію у кварцових тиглях після вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Відходи кремнію мають високий вміст домішок, таких як легуючі елементи (бор, фосфор, сурма, миш'як), вуглець та метали, і тому їх використання в якості сировини для вирощування монокристалів кремнію з заданими питомим електричним опором та часом життя не рівноважних носіїв заряду не є можливим без попереднього очищення від цих домішок.

Відомий спосіб переробки відходів виробництва кремнію, який включає плавлення відходів електронним променем у вакуумі, яке супроводжується випаровуванням домішок сурми, фосфору та миш'яку, що мають парціальний тиск пари вище ніж у кремнію, обробку відходів в плазмі, де відбувається видалення домішок бору та вуглецю за

рахунок утворення летучих сполук з парою води, а також видалення домішок металів спрямованою кристалізацією [Патент США 20070077191, C01B33/037; C01B33/02].

Цей спосіб дозволяє отримувати відходи виробництва кремнію, які можна використовувати в якості сировини для виробництва монокристалів кремнію. Але відомий спосіб має суттєві недоліки як-то складне і дороге обладнання, низька продуктивність, які не дозволяють використовувати його в промислових умовах.

Відомий також спосіб переробки відходів кремнію, що включає плавлення відходів електронним променем у вакуумі, яке супроводжується випаровуванням домішок та видаленням домішок металів спрямованою кристалізацією [Патент США US 2006/0016289 A1, C22B4/00].

Даний спосіб дозволяє отримувати відходи кремнію з чистотою 99,999%, які можна використовувати в якості сировини у виробництві монокристалів кремнію для сонячних батарей, але він має ті ж самі недоліки, що і попередній спосіб.

Найбільш близьким до запропонованого, обраним нами за прототип, є спосіб переробки відходів виробництва кремнію, що включає плавлення відходів кремнію в кварцовому тиглі, витримку розплаву, витягування зливка із розплаву на затравку [Выращивание монокристаллов методом

(13) C2

(11) 91885

(19) UA

вытягивания. Шашков Ю.М., «Металлургия», 1982, 000 с.].

Цей спосіб простий, дешевий, не вимагає спеціального обладнання, може бути реалізований в промислових умовах і має високу продуктивність. Але суттєвим недоліком цього способу, який обмежує його використання для виробництва монокристалів кремнію, є недостатня ступінь переробки відходів від домішок, особливо легуючих елементів.

Задачею винаходу є створення такого способу переробки відходів виробництва кремнію, який не потребує розробки і виготовлення складного і дорогого обладнання, може бути реалізований в промислових умовах в стандартних печах для вирощування монокристалів, має високу продуктивність, забезпечує потрібний ступінь очищення від домішок та дозволяє отримувати відходи кремнію, придатні для використання в якості сировини для виробництва монокристалів кремнію.

Поставлена задача вирішується запропонованим способом переробки відходів виробництва кремнію, що включає плавлення відходів кремнію в кварцовому тиглі, витримку розплаву, витягування зливка із розплаву на затравку, який відрізняється тим, що процес ведуть з відкритою екраніровкою кварцового тигля з розплавом в атмосфері аргону під тиском не більше 200 Па та при величині його потоку не менше 1500 л/год., витримку розплаву проводять протягом 6-8 годин, витягування зливка із розплаву на затравку здійснюють зі швидкістю 0,7-0,8 мм/хв., а співвідношення внутрішнього діаметра кварцового тигля і діаметра зливка, що витягується із розплаву на затравку, підтримують в межах 2,6 - 3,0.

Спосіб здійснюється таким чином.

Відходи кремнію після дроблення завантажують в кварцовий тигель, встановлюють його в робочу камеру печі і включають відкачку вакуумним агрегатом. Процес ведуть з відкритою екраніровкою кварцового тигля з розплавом в атмосфері аргону під тиском не більше 200 Па та при величині його потоку не менше 1500 л/год. Обороти розплавляють, розплав витримують 6-8 годин, після чого починають витягувати зливки із розплаву на затравку зі швидкістю 0,7 - 0,8 мм/хв. При цьому підтримують співвідношення внутрішнього діаметра кварцового тигля і діаметра зливка, що витягується із розплаву на затравку, в межах 2,6 - 3,0. Після завершення витягування зливка із розплаву на затравку піч охолоджують, зливки відокремлюють від затравки і вивантажують з печі. Отриманий таким чином зливки використовують у подальшому в якості сировини для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Під час плавлення відходів, витримки розплаву та витягування зливка із розплаву на затравку відбувається очищення відходів від домішок легуючих елементів за рахунок їх випаровування з розплаву. Домішки, що випаровуються із розплаву, у подальшому видаляються потоком аргону та відкачуються з робочої камери печі вакуумним агрегатом.

Ступінь очищення відходів від домішок легуючих елементів за рахунок їх випаровування з розплаву прямо пропорційна швидкості та часу випа-

ровування. При цьому найбільш інтенсивно з розплаву буде випаровуватись сурма, оскільки швидкість її випаровування з розплаву при інших рівних умовах згідно з даними [Выращивание монокристаллов методом вытягивания. Шашков Ю.М., «Металлургия», 1982, 381с.] близько у 600 разів перевищує швидкість випаровування фосфору і миш'яку та у $1,2 \cdot 10^4$ разів аналогічний параметр для бора.

Використання відкритої екраніровки кварцового тигля з розплавом, при якій поверхня розплаву є відкритою (незакритою зверху екраном), забезпечує високу швидкість випаровування домішок і відповідно потрібну ступінь очищення відходів.

При використанні закритої екраніровки кварцового тигля, коли поверхня розплаву закривається зверху екраном, швидкість випаровування домішок зменшується і відповідно не забезпечується потрібна ступінь очищення відходів.

При тиску аргону більше 200 Па із-за високого парціального тиску останнього над поверхнею розплаву зменшує швидкість випаровування домішок і відповідно ступінь очищення відходів.

При величині потоку аргону менше 1500 л/год. домішки, що випаровуються із розплаву, не видаляються потоком аргону, над поверхнею розплаву підвищується концентрація домішок, починається зворотній процес переходу домішок у розплав і через деякий час встановлюється динамічна рівновага, якій відповідає мала швидкість випаровування домішок. В цьому випадку не забезпечується потрібна ступінь переробки відходів. Крім того, при величині потоку аргону менше 1500 л/год. домішки, що випаровуються із розплаву, починають осідати на внутрішній поверхні робочої камери печі, а потім із-за відшарування знову попадають у розплав [Технология полупроводникового кремния /Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоний И.Ф. и др. - М: Металлургия, 1992. - 408 с.].

Витримка розплаву менше 6 годин недостатня для забезпечення потрібної ступіні очищення відходів від домішок за рахунок їх випаровування із розплаву.

Витримка розплаву більше 8 годин помітно не підвищує ступінь очищення відходів від домішок за рахунок їх випаровування із розплаву, але при цьому із-за довготривалості процесу знижується його продуктивність та додатково витрачаються робочий час, аргон, електроенергія.

При швидкості витягування зливка із розплаву на затравку більше 0,8 мм/хв. скорочується загальний час процесу і відповідно час випаровування домішок з розплаву, внаслідок чого не забезпечується потрібна ступінь переробки відходів від домішок.

При швидкості витягування зливка із розплаву на затравку менше 0,7 мм/хв. ступінь очищення відходів від домішок за рахунок їх випаровування із розплаву помітно не підвищується, але при цьому із-за довготривалості процесу знижується його продуктивність та додатково витрачаються робочий час, аргон, електроенергія.

При співвідношенні внутрішнього діаметра кварцового тигля і діаметра зливка, що витягується із розплаву на затравку, менше 2,6 із-за малої площі поверхні розплаву зменшується швидкість

випаровування домішок із розплаву і відповідно не забезпечується потрібна ступінь очищення відходів від домішок.

При співвідношенні внутрішнього діаметра кварцового тигля і діаметра зливка, що витягується із розплаву на затравку, більше 3,0 ступінь очищення відходів від домішок за рахунок їх випаровування із розплаву помітно не підвищується, але при цьому із-за довготривалості процесу знижується його продуктивність та додатково витрачаються робочий час, аргон, електроенергія.

Під час витягування зливка із розплаву на затравку одночасно з випаровуванням домішок з розплаву відбувається очищення відходів від домішок, які мають коефіцієнт сегрегації k менший за одиницю, як-то: сурма ($k = 0,023$), бор ($k = 0,8$), фосфор ($k = 0,35$), миш'як ($k = 0,3$), вуглець ($k = (6-7) \cdot 10^{-2}$), метали ($k < 0,01$) [Технология полупроводниковых материалов. Нашельский А.Я.: Учебное пособие для повышения квалификации ИТР. М.: Металлургия, 1987. 336 с].

Приклад 1.

В кварцовий тигель діаметром 356 мм загрузили 40 кг відходів кремнію, легованих сурмою до концентрації $4,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Тигель встановили в робочу камеру печі з відкритою екраніровкою кварцового тигля з розплавом, включили відкачку вакуумним агрегатом. Виставили величину потоку аргону 1700 л/год. і тиск аргону 195 Па, після чого включили нагрів. Повністю розплавляли відходи, витримали розплав протягом 6,5 годин. В розплав опустили затравку монокристалічного кремнію орієнтації (100), після чого почали витягування зливка із розплаву на затравку з швидкістю

0,75мм/хв. Під час витягування зливка із розплаву на затравку підтримували співвідношення внутрішнього діаметра кварцового тигля і діаметра зливка, що витягується із розплаву на затравку, в межах 2,68 - 2,76. Після завершення витягування зливка із розплаву виключили нагрів, охолодили піч, отриманий зливков циліндричної форми діаметром $125 \pm 3 \text{ мм}$ відокремили від затравки і вивантажили з печі.

Вимірювання електрофізичних параметрів отриманого зливка кремнію показали, що питомий електричний опір ρ на верхньому кінці зливка дорівнює $0,44 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, на нижньому кінці - $0,12 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а середнє значення питомого електричного опору по довжині зливка - $0,28 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, що відповідає залишковій концентрації сурми $2,03 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При цьому була забезпечена чистота кремнію 99,99996 %, що перевищує аналогічний показник для відомого способу [2].

Зливков подрібнили і використали у якості сировини для вирощування злиwkів монокристалічного кремнію для сонячних батарей марки КДБ 0,5 - 3,0 \varnothing 154 мм з питомим електричним опором в межах 0,5 - 3,0 $\text{Ом} \cdot \text{см}$ та часом життя нерівноважних носіїв заряду τ не менше 5 мкс.

У таблиці представлені результати семи процесів вирощування монокристалів кремнію.

Як можна побачити з експериментальних даних, запропонований спосіб очищення відходів кремнію дозволяє отримувати відходи, які можна використовувати у якості сировини для вирощування монокристалів кремнію для сонячних батарей.

Таблиця

Номер процесу	Загальна маса сировини у тиглі, кг	Маса очищених відходів у тиглі, кг	ρ на верхньому кінці зливка, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	ρ на нижньому кінці зливка, $\text{Ом} \cdot \text{см}$	τ на нижньому кінці зливка, мкс	Довжина циліндра зливка, мм
1	45,0	7,7	0,78	0,59	8	547
2	45,0	16,2	1,18	0,90	6	560
3	45,0	9,9	2,05	1,39	7	564
4	45,0	8,1	2,20	1,60	7	575
5	45,0	4,8	2,44	1,58	9	553
6	45,0	11,0	2,60	1,44	8	515
7	45,0	11,2	1,50	1,09	7	535