



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 92990

(13) C2

(51) МПК (2009)

C30B 33/08 (2006.01)

C30B 15/00

C01B 33/02 (2006.01)

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

## (54) СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ ВІДХОДІВ КРЕМНІЮ

1

2

(21) а200913167

(22) 17.12.2009

(24) 27.12.2010

(46) 27.12.2010, Бюл. № 24, 2010 р.

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

(56) SU 1824958 A1 10.10.1995

CN 101293653 A 19.10.2008

CN 101519204 A 02.09.2009

KR 100882502 B1 12.02.2009

(57) Спосіб очищення відходів кремнію, що вклю-  
чає плавлення відходів кремнію в кварцовому тиглі,  
витримку та кристалізацію розплаву, який **від-  
різняється** тим, що процес ведуть в атмосфері  
аргону під тиском не менше 6000 Па та швидкості  
обертання тигля 0,4-2,0 об/хв., перед кристалізаці-  
єю в розплав опускають затравку з вуглецевого  
матеріалу, збирають на неї чужорідні включення і  
витягують її з розплаву, а кристалізацію розплаву  
здійснюють зі швидкістю 0,2-0,6 мм/хв.

Винахід відноситься до області очищення від-  
ходів кремнію і може бути використаний для очи-  
щення відходів кремнію, які використовуються в  
якості сировини для вирощування монокристалів  
кремнію методом Чохральського.

В промисловому виробництві монокристалів і  
пластин кремнію крім оборотів, що представляють  
собою зливки, частини зливків, пластини кремнію,  
які за своїми геометричними та електрофізичними  
параметрами не відповідають встановленим вимо-  
гам, утворюються відходи кремнію з великим вмі-  
стом не тільки домішок легуючих елементів, вугле-  
цю і металів, але і чужорідних включень у вигляді  
часток абразивних матеріалів, кварцу, графіту,  
піску, цементу, інших тугоплавких матеріалів.

До таких відходів відноситься зокрема дрібно-  
дисперсна фракція кремнію, що збирається на  
різних етапах технологічного маршруту з підлоги  
виробничих приміщень, робочих столів, обладнан-  
ня і технологічної оснастки, залишки розплаву  
кремнію в кварцових тиглях, кремнієвий шлам, що  
утворюється під час механічної обробки зливків,  
забруднені кусочки кремнієвих пластин.

Використання цих відходів в якості сировини  
для вирощування монокристалів кремнію не є мо-  
жливим без попереднього їх очищення.

Відомий спосіб очищення відходів кремнію, що  
включає плавлення відходів в кварцовому тиглі,  
витримку розплаву, вертикальну спрямовану кри-  
сталізацію, в якому очищення відходів відбувається

головним чином за рахунок сегрегації домішок  
[Выращивание монокристаллов методом вытяги-  
вания. Шашков Ю.М., "Металлургия", 1982, 310 с.].

Цей спосіб відносно простий, має високу про-  
дуктивність, дозволяє очистити відходи від розчи-  
нених у кремнії домішок легуючих елементів (бор,  
фосфор, миш'як, сурма), вуглецю та металів.

Але суттєвими недоліками цього способу є не-  
ефективне очищення відходів від чужорідних  
включень, які не розчиняються в кремнії під час  
плавлення і перебувають в розплаві у вигляді час-  
ток розміром більше 0,1 мм, а також необхідність  
використання спеціального обладнання, що в  
промислових умовах є економічно необґрунтова-  
ним.

Найбільш близьким до запропонованого, об-  
раним нами за прототип, є спосіб очищення відхо-  
дів кремнію, який включає плавлення відходів в  
кварцовому тиглі, витримку розплаву, кристаліза-  
цію розплаву шляхом витягування зливка із розп-  
лаву на затравку, при цьому процес ведуть з відк-  
ритою екранівкою кварцового тигля з розплавом  
в атмосфері аргону під тиском 200 Па та величині  
його потоку не менше 1500 л/год, витримку розп-  
лаву проводять протягом 6-8 годин, витягування  
зливка на затравку здійснюють зі швидкістю 0,7-  
0,8 мм/хв, а співвідношення внутрішнього діаметру  
кварцового тигля до діаметра зливка підтримують  
в межах 2,6-3,0 [Заявка України № а 2008 07851,  
C30B33/00].

(13) C2

(11) 92990

(19) UA

Очищення відходів в цьому способі відбувається не тільки за рахунок сегрегації, але й більш ефективного порівняно з попереднім способом випаровування розчинених у кремнії домішок, зокрема таких як сурма.

Крім того, даний спосіб не потребує спеціального обладнання і може бути реалізований на промисловому обладнанні для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Але недоліком цього способу є також неефективне очищення відходів від часток нерозчинених в кремнії чужорідних включень розміром більше 0,1 мм.

Задачею винаходу є створення такого способу очищення відходів кремнію, який може бути реалізований на промисловому обладнанні для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського і забезпечує ефективне очищення відходів як від розчинених домішок, так і нерозчинених часток чужорідних матеріалів.

Поставлена задача вирішується запропонованим способом очищення відходів кремнію, що включає плавлення відходів кремнію в кварцовому тиглі, витримку розплаву, кристалізацію розплаву, який відрізняється тим, що процес ведуть в атмосфері аргону під тиском не менше 6000 Па та швидкості обертання тигля 0,4-2,0 об/хв, перед кристалізацією в розплав опускають затравку з вуглецевого матеріалу, збирають на неї чужорідні включення і витягують її з розплаву, а кристалізацію розплаву здійснюють зі швидкістю 0,2-0,6 мм/хв.

Спосіб здійснюється таким чином.

Відходи кремнію завантажують в кварцовий тигель, встановлюють його в робочу камеру печі і включають відкачку вакуумним агрегатом. Процес ведуть в атмосфері аргону під тиском не менше 6000 Па та при величині його потоку не менше 1200 л/год. Включають обертання тигля зі швидкістю 0,4-2,0 об/хв, розплавляють відходи і витримують розплав декілька годин. Після чого в розплав опускають затравку з вуглецевого матеріалу, збирають на неї чужорідні включення і потім витягують її з розплаву. Далі включають механізм вертикального переміщення тигля і починають його опускати вниз і здійснюють кристалізацію розплаву зі швидкістю 0,2-0,6 мм/хв. Після завершення повної кристалізації розплаву виключають механізм переміщення тигля, поступово зменшують потужність нагрівача до нуля і охолоджують піч. Тигель з закристалізованим розплавом вивантажують з печі, кремній відділяють від кварцового тигля і відрізають від нього нижню та верхню частини, які містять чужорідні включення. Для видалення поверхневих забруднень кремній піддають піскоструйній обробці.

Отриманий таким чином кремній використовують у подальшому в якості сировини для вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського.

Під час плавлення і витримки розплаву відбувається очищення відходів від домішок легуючих елементів за рахунок їх випаровування з розплаву і подальшого видалення з робочої камери печі потоком аргону та вакуумною відкачкою.

Разом з цим, під час плавлення та витримки розплаву частки чужорідних матеріалів, які мають питому вагу більш ніж у кремнію та розміри більше 0,1 мм, осідають на дно тигля, а ті, що мають питому вагу менше ніж у кремнію та розміри більше 0,1 мм, концентруються у при поверхневому шарі розплаву.

Включення розміром менше 0,1 мм постійно перебувають у розплаві у зваженому стані.

Очищення розплаву від чужорідних включень, що знаходяться в його при поверхневому шарі, здійснюється за рахунок їх збирання на затравку, яку опускають у розплав. Затравку виготовляють з вуглецевого матеріалу, який має більш високу температуру плавлення ніж кремній, що виключає оплавлення затравки в розплаві і дає можливість її багаторазового використання. Крім того, затравка має пористу структуру, яка забезпечує хорошу адгезію чужорідних включень до затравки.

Включення, що осіли на дно тигля, залишаються в нижній частині закристалізованого розплаву, яку потім відрізають.

При тиску аргону менше 6000 Па має місце інтенсивне газовиділення, бурхливе кипіння, надмірне перемішування розплаву та його розбризкування. За таких умов чужорідні включення, які мають питому вагу більше ніж у кремнії і мали б осісти на дно тигля, залишаються в розплаві у зваженому стані і відповідно не можуть бути в повному обсязі видалені з об'єму кремнію під час його наступної кристалізації. Крім того, бризки розплавленого кремнію попадають на деталі теплового вузла печі і швидко виводять його з ладу.

При швидкості обертання тигля більше 2,0 об/хв розплав теж надмірно перемішується і частки чужорідних включень, які мали б осісти на дно тигля, залишаються у розплаві у зваженому стані і відповідно не видаляються з об'єму кремнію під час його кристалізації.

При швидкості обертання тигля менше 0,4 об/хв не вдається витягнути з розплаву на затравку максимальну кількість включень, внаслідок чого ефективність очищення відходів зменшується.

Під час поступової кристалізації розплаву відбувається очищення відходів за рахунок сегрегації розчинених домішок легуючих елементів, вуглецю та металів, а також часток чужорідних матеріалів розміром менше 0,1 мм.

При швидкості кристалізації розплаву більше 0,6 мм/хв чужорідні включення розміром менше 0,1 мм не встигають за рахунок сегрегації відтіснятися від фронту кристалізації в бік рідкого розплаву, і тому залишаються в об'ємі закристалізованого розплаву.

При швидкості кристалізації розплаву менше 0,2 мм/хв процес очищення відходів йде занадто повільно, що в умовах промислового виробництва є економічно необґрунтованим.

Приклад 1.

В кварцовий тигель діаметром 330 мм завантажили 21 кг відходів кремнію. Тигель встановили в робочу камеру печі для вирощування зливків кремнію і включили відкачку вакуумним агрегатом. Виставили тиск аргону в камері 6100 Па при величині потоку аргону 1250 л/год., швидкість обертання тигля 0,6 об/хв, після чого включили нагрів печі.

Повністю розплавляли відходи, витримали розплав протягом однієї години. Опустити в розплав заправку з вуглецевого матеріалу, зібрали на неї з при поверхневого шару розплаву чужорідні включення і витягнули її з розплаву. Потім включили механізм переміщення тигля вниз, виставили швидкість переміщення (швидкість кристалізації) 0,4 мм/хв і почали кристалізацію розплаву. По досягненню рівня розплаву в тиглі положення, яке на 40 мм вище нижнього краю нагрівача, поступово протягом одного часу зменшили потужність нагрівача в два рази, потім повністю виключили нагрів печі. Після охолодження протягом 3 годин вивантажили тигель з закристалізованим розплавом кремнію з печі, відділили кремній від кварцового тигля і відрізали від нього нижню і верхню частини, які містять чужорідні включення. Бокову поверхню кремнію піддали піскоструйній обробці для видалення поверхневих забруднень. Потім кремній

подрібноли і використали в якості сировини для вирощування зливка монокристалічного кремнію для сонячних батарей.

Аналіз 32 процесів очищення відходів показав, що не менше 75% (по вазі) очищеного таким чином кремнію придатні для використання у якості сировини для вирощування монокристалів кремнію для сонячних батарей.

Результати шести процесів вирощування монокристалів кремнію методом Чохральського марки КДБ 0,5-3,0 діаметром 154 мм з питомим електричним опором 0,5-3,0 Ом·см та часом життя носіїв заряду не менше 10 мкс представлені в таблиці.

Як можна побачити з експериментальних даних, запропонований спосіб очищення відходів дозволяє отримувати монокристали кремнію з необхідними електрофізичними параметрами.

Таблиця

Номер процесу	Загальна маса сировини у тиглі, кг	Маса очищених відходів у тиглі, кг	Питомий електричний опір на верхньому кінці зливка, Ом·см	Питомий електричний опір на нижньому кінці зливка, Ом·см	Час життя носіїв заряду на нижньому кінці зливка, мкс	Довжина циліндра зливка, мм
1	45	14,7	2,25	1,98	19	503
2	45	11,8	1,32	1,22	21	689
3	60	9,7	1,57	0,98	16	915
4	60	17,2	1,56	1,36	25	635
5	60	14,1	2,36	2,05	18	598
6	60	9,1	1,41	1,36	21	954