



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 103480

(13) C2

(51) МПК

C01B 33/03 (2006.01)

C01B 33/037 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2010 14144	(72) Винахідник(и):	Моссені-Ала Сесд-Жавад (IR/DE), Баух Крістіан (DE), Гебель Торальф (DE), Дельчев Румен (BG/DE), Ліппольд Герд (DE), Аунер Норберт (DE)
(22) Дата подання заявки:	27.05.2009	(73) Власник(и):	СПОУНТ ПРАЙВЕТ С.А.Р.Л., 16, Rue Jean l'Aveugle, 1148 Luxembourg, Luxembourg (LU)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	25.10.2013	(74) Представник:	Пахаренко Антоніна Павлівна, реєстр. №4
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	10 2008 025 263.8, 10 2008 025 264.6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	EP 0264722 A, 27.04.1988 GB 2079736 A, 27.01.1982 EP 0264045 A, 20.04.1988 EP 0699625 A, 06.03.1996
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	27.05.2008, 27.05.2008		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	DE, DE		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.02.2011, Бюл.№ 4		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.10.2013, Бюл.№ 20		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/DE2009/000728, 27.05.2009		

(54) ГАЛОГЕНІДВІСНИЙ КРЕМНІЙ, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до галогенідвмісного кремнію, одержаного термічним розщепленням галогенізованого полісилану, і до способу одержання кремнію. Кремній має вміст галогеніду, що становить 1 ат. % - 50 ат. %. Винахід додатково належить до застосування галогенідвмісного кремнію для очищення металургійного кремнію.

UA 103480 C2

Представлений винахід відноситься до кремнію, одержаного термічним розщепленням галогенізованого полісилану, зокрема до кремнію, одержаного термічним розщепленням хлорованого полісилану.

Документ WO 2006/125425 A1 описує спосіб одержання кремнію з галосиланів, у якому на першому етапі галогенсилан перетворюють на галогенізований полісилан з формуванням плазмового розряду, при цьому згаданий галогенізований полісилан далі розщеплюється на другому етапі з нагріванням для одержання кремнію. Для розщеплення галогенізованого полісилану, останній переважно нагрівають до температури 400 °C -1500 °C. Температури 800 °C, 700 °C, 900 °C і знову 800 °C використовуються в ілюстративних варіантах втілення. Настільки, наскільки це стосується використовованого тиску, переважно використовується знижений тиск, вакуум використовується в ілюстративних варіантах втілення.

Не можна не зазначити, що вищеописаний спосіб націлений на одержання якомога чистішого кремнію. Зокрема, одержаний кремній має низький вміст галогеніду.

Представлений винахід базується на задачі, яка полягає у наданні виду кремнію, одержаного термічним розщепленням галогенізованого полісилану, який, зокрема, може використовуватися для очищення кремнію. Окрім того, ціллю є надання способу одержання такого виду кремнію.

Вищезгадана задача вирішується згідно з винаходом за допомогою галогенідовмісного кремнію, який одержаний термічним розщепленням галогенізованого полісилану і має вміст галогеніду 1 ат.% - 50 ат.%.

Згідно з винаходом, було виявлено, що високі температури і низькі значення тиску, використовувані у відомому способі одержання кремнію, як описано у вступній частині, відповідають за високу чистоту одержуваного кінцевого продукту, зокрема стосовно вмісту галогеніду кінцевого продукту. Тепер винахід не націлений на одержання кремнію, який має якомога нижчий вміст галогеніду, а скоріше на одержання кремнію, який навмисно має відносно високий вміст галогеніду, що становить 1 ат., % - 50 ат., %. Цей кремній, який має відносно високий вміст галогеніду, одержується використанням відносно низьких температур і відносно високих значень тиску під час термічного розщеплення (піролізу).

Кремній, одержаний термічним розщепленням галогенізованого полісилану, переважно одержується безпосередньо у гранульній формі. Він переважно має об'ємну густину, що становить 0,2-1,5 г/см³, окрім того, переважно має розмір зерен, що становить 50-20000 мкм.

Було виявлено, що вміст галогеніду залежить від розміру зерен. Вміст галогеніду зростає із збільшенням розміру зерен.

Вміст галогеніду може визначатися кількісно титруванням з використанням нітрату срібла (згідно з Муром). Вимірювання з використанням інфрачервоної спектроскопії (спосіб порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR), єдине відбиття на алмазі) на хлоридовмісному кремнію виявляють сигнал з хвильовим числом 1029 см⁻¹. Інтенсивність залежить від вмісту галогеніду і зростає із збільшенням вмісту галогеніду.

Тому, не дивлячись на те, що в попередньому рівні техніки, представленому у вступній частині, умови способу (умови піролізу) вибираються так, що одержується якомога чистіший кремній, кремній згідно з винаходом навмисно має відносно високий вміст галогеніду.

Настільки, наскільки це стосується вмісту галогеніду, останній містить, наприклад, галосилани (Si_nX_{2n+2} (X = галоген)) в порожнинах галогеновмісних зерен кремнію. Згадані галосилани можуть бути присутніми у фізичній суміші із зернами кремнію. Однак, кремній може також містити галоген, хімічно міцно зв'язаний з атомами Si, при цьому кремній згідно з винаходом зазвичай включає обидва варіанти.

Колір кремнію згідно з винаходом залежить від вмісту галогеніду (вміст хлориду). У вигляді прикладу, кремній, який має вміст хлориду 30 ат.%, має червонувато-коричневий колір, тоді як кремній, який має вміст хлориду 5 ат.%, є чорнувато-сірим.

Представлений винахід, окрім того, відноситься до способу одержання гранульного кремнію згідно з винаходом, у якому галогенізований полісилан термічно розщеплюють безперервним додаванням в реактор. Переважно, у цьому випадку, галогенізований полісилан вводять в реактор порціями. Відносно високий вміст галогеніду, бажаний згідно з винаходом, одержується за допомогою цієї неперервної процедури.

Таким чином, термічне розщеплення переважно відбувається при температурі 350 °C - 1200 °C, при цьому температура для розщеплення галогенізованого полісилану переважно становить менше ніж 400 °C.

Окрім того, термічне розщеплення переважно здійснюється під тиском 10⁻³ млбар -300 млбар, вищим за атмосферний тиск, де значенням тиску > 100 млбар надається перевага.

Згідно з альтернативою до способу згідно з винаходом, в реакторі, використовуваному для термічного розщеплення, підтримують атмосферу інертного газу, зокрема аргонову атмосферу.

Встановлення бажаного вмісту галогеніду можливе шляхом зміни ряду параметрів, наприклад встановленням бажаного часового профілю, температурного профілю і профілю тиску. Як вже згадувалось, у способі згідно з винаходом, галогенідвмісний кремній переважно одержується безпосередньо у гранульній формі. Зазвичай, це не виключає можливість відповідної модифікації одержаного кінцевого продукту за допомогою додаткових механічних обробок, таких як механічне подрібнення, просіювання і так далі, для одержання бажаних властивостей матеріалу в спеціальних інтервалах.

Подальша альтернатива способу встановлення вмісту галогеніду одержаного гранульного кремнію стосується додаткової обробки одержаного кремнію. У вигляді прикладу, вміст галогеніду можна зменшити шляхом нагрівання. Таким чином, у вигляді прикладу, вміст хлориду в спеціальному типі кремнію (розмір зерен 50 мкм - 20000 мкм, вміст хлориду 15 %) знижували до 4 % шляхом нагрівання до 1150 °C протягом чотирьох годин. У вигляді прикладу, нагрівання, нагрівання у вакуумі, подрібнення або просіювання повинно згадуватися як придатна додаткова обробка.

Окрім того, представлений винахід відноситься до застосування галогенідвмісного кремнію для очищення металургійного кремнію.

Документ US 4 312 849 описує спосіб видалення фосфорних домішок у способі очищення кремнію, де одержують розплав кремнію і обробляють його джерелом хлору для видалення фосфору. Переважним використовуваним джерелом хлору є джерело газоподібного хлору, зокрема Cl_2 , COCl_2 і CCl_4 вказуються як альтернативні джерела хлору. До розплаву додатково додається алюміній. Газ, який містить джерело хлору, пропускається крізь розплав.

Документ DE 29 29 089 A1 описує спосіб рафінування і вирощування кристалів кремнію, у якому газ змушують реагувати з розплавом кремнію, де газ вибирають з групи, яка включає вологий водень, газоподібний хлор, кисень і хлорид водню.

Документ EP 0 007 063 A1 описує спосіб одержання полікристалічного кремнію, у якому суміш вуглецю і кремнію нагрівають для одержання розплаву, а газ, який містить хлор та кисень, пропускають крізь розплав.

Як показано вищенаведеними поясненнями, вже відоме видалення домішок з розплавів кремнію за допомогою джерел газоподібного хлору. Таким чином, газові суміші, які містять газоподібний хлор або хлор, вводяться в розплав Si. Однак, втілення такої технології є дуже складним, оскільки хлор потрібно вводити безпосередньо в розплав, що головним чином здійснюється за допомогою малих труб або спеціальних сопел. Тому, однорідний розподіл хлору у всьому розплаві можливий тільки до певної міри. Більше того, пристрої для введення хлору в розплав можуть шкідливо впливати на сам розплав, тобто, можуть траплятися домішки, які одержуються з пристроїв для введення, наприклад газу.

Останнім часом було виявлено, що галогенідвмісний кремній згідно з винаходом гарно придатний для очищення металургійного кремнію, стає прецизійним особливо простим і ефективним способом. Таким чином, згідно з першою альтернативою, здійснюють наступні етапи:

змішують галогенідвмісний кремній з металургійним кремнієм, що очищується;

плавлять суміш і, таким чином, сублімують домішки і видаляють їх з розплаву у формі металевих галогенідів.

Тому, замість використання джерела газоподібного хлору для очищення металургійного кремнію, як це має місце в попередньому рівні техніки, твердий галогенідвмісний кремній змішують з металургійним кремнієм, який очищають, і одержувану суміш плавлять. В результаті, домішки, зокрема важкі метали, сублімують у формі хлоридів, наприклад FeCl_3 , і, таким чином, видаляють з розплаву.

Згідно з другою альтернативою застосування згідно з винаходом, виконують наступні етапи: плавлять металургійний кремній, який очищають;

вводять галогенідвмісний кремній у розплав і, таким чином, сублімують домішки та видаляють їх з розплаву у формі металевих галогенідів.

Тому, у цьому другому варіанті способу, попереднє змішування галогенідвмісного кремнію з металургійним кремнієм, який очищається, не відбувається, а скоріше галогенідвмісний кремній вводять безпосередньо в розплав, який складається з металургійного кремнію, який очищається. За допомогою цього засобу, домішки кремнію, який очищається, також сублімуються і видаляються з розплаву у формі металевих галогенідів.

У цьому випадку, використовуваний галогенідвмісний кремній є переважно хлоридовмісним кремнієм.

Використовуваний галогенідвмісний кремній може переважно бути галогенідвмісним кремнієм, який містить фракції галосилану, змішані з фракціями Si. Такі галосилани ($\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$, де X позначає галоген, а n позначає ціле число з інтервалу 1-10, переважно 1-3) переважно присутні (фізично) у пустотах зерен хлорвмісного кремнію, а й також можуть міцно зв'язуватися

хімічними зв'язками з атомами кремнію (Si-X).

Відповідний вміст галогеніду може визначатися кількісно шляхом титрування з використанням нітрату срібла (згідно з Муром). Вимірювання з використанням інфрачервоної спектроскопії (спосіб порушеного повного внутрішнього відбиття (ATR), єдине відбиття на алмазі) на хлоридовмісному кремнії виявляє сигнал з хвильовим числом 1029 см^{-1} . Інтенсивність залежить від вмісту галогеніду і зростає із зростанням вмісту галогеніду.

Для досягання гарного змішування галогенідвмісного кремнію з металургійним кремнієм, який очищається, використовується переважно гранульний, зокрема тонкоподрібнений галогеновмісний кремній. У цьому випадку, розмір зерен відповідно становить $50\text{ мкм} - 20000\text{ мкм}$. Галогенідвмісний кремній переважно має об'ємну густину, що становить $0,2\text{ г/см}^3 - 1,5\text{ г/см}^3$.

Вміст галогеніду залежить від розміру зерен. Вміст галогеніду зростає із збільшенням розміру зерен.

Подальша альтернатива способу згідно з винаходом відрізняється тим фактом, що вміст галогеніду галогенідвмісного кремнію, використовуваного для очищення, встановлюється за допомогою додаткової обробки. Згадана додаткова обробка переважно відбувається у вакуумі. У вигляді прикладу вміст хлориду хлоридовмісного кремнію спеціального типу (розмір зерен $50\text{ мкм} - 20000\text{ мкм}$ (без просіювання), вміст хлориду 15 %) знижували до величини 4 % шляхом нагрівання до $1150\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 4 годин. Придатні способи додаткової обробки включають, наприклад, нагрівання, нагрівання у вакуумі, подрібнення або просіювання.

Було виявлено, що гарні результати стосовно очищення металургійного кремнію можуть досягатися згідно з винаходом без складних пристроїв для введення газу в розплав. У цьому випадку, зокрема, важкі метали цілком задовільним чином можна було видаляти у формі хлоридів з розплаву.

В подальшому варіанті застосування згідно з винаходом, до розплаву додають галогенідвмісний кремній. У цьому випадку, "розплав" означає розплав, який складається з суміші галогенідвмісного кремнію та кремнію, який очищається, або розплав, який складається виключно з кремнію, який очищається. В обох випадках, за допомогою виконуваного "додавання" може ініціюватися відповідний процес очищення, наприклад повторно нагріюватися або починатися заново.

Ще інший варіант застосування винаходу відрізняється тим фактом, що розплав гомогенізують. Це може здійснюватися, наприклад, за допомогою помішування розчину, зокрема обертанням тігеля, застосуванням мішалки і так далі. Однак, розплав можна також гомогенізувати просто наданням можливості йому утримуватися протягом достатнього часу так, щоб у цьому випадку придатна гомогенізація відбувалась завдяки конвекції.

Очищення згідно з винаходом може використовуватися, зокрема, у способах кристалізації Si, наприклад у способах лиття заготовок, у способах Чохральського, у способах вирощування профільованих стрічок кремнію методом витягування крізь філь'єру (EFG), у способах формування смужок полікристалічного кремнію безпосередньо з розплаву, у способах вирощування кремнію на субстраті (RGS). Таким чином, воно використовується для очищення розплаву Si, з якого одержують кристали. У способі лиття заготовок, полікристалічні заготовки з Si одержують з кристалів, які мають ширину, що становить декілька сантиметрів, яка є прийнятною для вирощування всієї заготовки за допомогою контрольованого тверднення. У способі EFG (вирощування профільованих стрічок кремнію методом витягування крізь філь'єру) восьмикутну "трубу" витягують з розплаву кремнію. Одержану полікристалічну трубу розрізають і обробляють з формуванням пластинок. У способі формування смужок полікристалічного кремнію безпосередньо з розплаву між двома дротами витягують смужку з розплаву кремнію. У способі RGS (вирощування стрічки на субстраті), стрічка кремнію одержується завдяки матеріалу-носію, який подається під тігелем з рідким кремнієм. Спосіб Чохральського (Czochralski) є способом одержання монолітних кремнієвих кристалів, у якому кристал витягують з розплаву кремнію. Під час витягування і обертання, циліндричний монолітний кремнієвий кристал осаджується на кристалічну затравку.

Ілюстративний варіант виконання

Галогенізований полісилан, одержаний плазмохімічним способом у формі шматочків (PCS), безперервно порціями вводили в реактор, активна зона якого утримувалась під тиском 300 млбар. Температуру активної зони утримували при температурі $450\text{ }^\circ\text{C}$. Одержаний твердий гранульний кінцевий продукт безперервно екстрагували з реактора, згаданий кінцевий продукт

був кремнієм, який мав вміст хлориду 33 ат%. Одержаний хлоридвмісний кремній мав об'ємну густину 1,15 г/см³ і червоний колір.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Галогенідвмісний гранульований кремній, який одержаний термічним розщепленням галогенізованого полісилану і має вміст галогеніду, що становить 1 ат. % -50 ат. %.
2. Галогенідвмісний кремній за п. 1, який **відрізняється** тим, що має об'ємну густину, що становить 0,2-1,5 г/см³.
- 10 3. Галогенідвмісний кремній за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що має розмір зерен, що становить 50-20000 мкм.
4. Галогенідвмісний кремній за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що містить галогенсилани Si_nX_{2n+2} , де X = галоген, в пустотах зерен галогенідвмісного кремнію.
5. Галогенідвмісний кремній за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що
- 15 містить галоген, міцно хімічно зв'язаний з атомами Si.
6. Галогенідвмісний кремній за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що містить хлорид.
7. Спосіб одержання галогенідвмісного кремнію за будь-яким із попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що галогенізований полісилан термічно розщеплюють безперервним
- 20 додаванням в реактор і у якому часовий профіль реакції вибирають так, що кремній, який має вміст галогеніду, що становить 1 ат. %-50 ат. %, одержують безпосередньо у гранульованій формі.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що одержаний гранульований кремній безперервно екстрагують з реактора.
- 25 9. Спосіб за п. 7 або п. 8, який **відрізняється** тим, що галогенізований полісилан вводять в реактор порціями.
10. Спосіб за будь-яким із пп. 7-9, який **відрізняється** тим, що термічне розщеплення відбувається при температурі 350 °C-1200 °C.
11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що температура для розщеплення
- 30 галогенізованого полісилану становить менше ніж 400 °C.
12. Спосіб за будь-яким із пп. 7-11, який **відрізняється** тим, що термічне розщеплення відбувається під тиском 10⁻³ мбар-300 мбар, вищим за атмосферний тиск.
13. Спосіб за будь-яким із пп. 7-12, який **відрізняється** тим, що атмосферу інертного газу, зокрема атмосферу аргону, утримують в реакторі, використовуюваному для термічного
- 35 розщеплення.
14. Спосіб за будь-яким із пп. 7-13, який **відрізняється** тим, що вміст галогеніду одержаного галогенідвмісного кремнію встановлюють додатковою обробкою згаданого галогенідвмісного кремнію.
15. Застосування галогенідвмісного кремнію за будь-яким із пп. 1-6 для очищення
- 40 металургійного кремнію, у якому:
змішують галогенідвмісний кремній з металургійним кремнієм, який очищається;
плавлять суміш і, таким чином, сублімують домішки галогенідів металів.
16. Застосування за п. 15, який **відрізняється** тим, що його здійснюють у способах кристалізації кремнію, зокрема способах лиття заготовок, способах Чохральського (Czochralski), способах
- 45 вирощування профільованих стрічок кремнію методом витягування крізь філь'єру (EFG), способах формування смужок полікристалічного кремнію безпосередньо з розплаву, способах вирощування стрічки на субстраті (RGS).
17. Застосування за п. 15 або п. 16, яке **відрізняється** тим, що використовуваний галогенідвмісний кремній є галогенідвмісним кремнієм, який містить фракції галогенсилану,
- 50 змішані з фракціями Si.
18. Застосування за будь-яким із пп. 15-17, яке **відрізняється** тим, що використовуваний галогенідвмісний кремній є галогенідвмісним кремнієм, який містить галоген, хімічно зв'язаний з атомами Si.
19. Застосування за будь-яким із пп. 16-19, яке **відрізняється** тим, що використовують
- 55 гранульований, зокрема тонкоподрібнений галогенідвмісний кремній.
20. Застосування галогенідвмісного кремнію за будь-яким із пп. 1-6 для очищення металургійного кремнію, у якому:
плавлять металургійний кремній, який очищається;
вводять галогенідвмісний кремній в розплав і, таким чином, сублімують домішки галогенідів
- 60 металів.

21. Застосування за п. 20, який **відрізняється** тим, що його здійснюють у способах кристалізації кремнію, зокрема способах лиття заготовок, способах Чохральського (Czochralski), способах вирощування профільованих стрічок кремнію методом витягування крізь філь'єру (EFG), способах формування смужок полікристалічного кремнію безпосередньо з розплаву, способах
- 5 вирощування стрічки на субстраті (RGS).
22. Застосування за п. 20 або п. 21, яке **відрізняється** тим, що використовуваний галогенідвмісний кремній є галогенідвмісним кремнієм, який містить фракції галогенсилану, змішані з фракціями Si.
23. Застосування за п. 20, яке **відрізняється** тим, що розплав гомогенізують.
- 10 24. Очищений кремній, одержуваний в результаті застосування галогенідвмісного кремнію за п. 15 або п. 20.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601