

Г.А. Колобов, профессор, к.т.н.

Т.В. Критская, профессор, д.т.н.

## РАФИНИРОВАНИЕ КРЕМНИЯ

(Сообщение 1)

*Запорожская государственная инженерная академия*

Розглянуто способи рафінування металургійного кремнію ( $MG-Si$ ) до ступеня чистоти  $UMG-Si$  (вакуумне, флюсове, окислювальне, хімічне, електролітичне, за допомогою хімічних транспортних реакцій).

Рассмотрены способы рафинирования металлургического кремния ( $MG-Si$ ) до степени чистоты  $UMG-Si$  (вакуумное, флюсовое, окислительное, химическое, электролитическое, при помощи химических транспортных реакций).

Кремний технической чистоты, или металлургический кремний ( $MG-Si$ ), получают восстановлением диоксида кремния  $SiO_2$  (в том или ином минеральном виде) углеродом (карботермический процесс). В странах СНГ производят металлургический кремний следующих марок (табл. 1): КрП (кремний – основа), Кр-00 (99,0% кремния), Кр-0 (98,8% кремния), Кр-1 (98,0% кремния), Кр-2 (97,0% кремния).

Карботермический процесс для производства кремния определяется, в принципе, как бесшлаковый процесс, что означает, что кроме элементов, образующих при плавке газообразные компоненты, все элементы в загружаемой шихте будут выпущены из печи как составляющие производимого металла.

Минимизация содержания примесей в кремнии, предназначенном для использования его как полупроводникового материала, осуществляется с применением таких известных методов рафинирования, как электролитическое, вакуумное, химическое, окислительное, флюсовое, химические транспортные реакции, кристаллофизическое.

Технологическое оформление вышеперечисленных методов рафинирования применительно к кремнию должно учитывать свойства как очищаемого материала, так и находящихся в нем примесей (их количество и природу), а также необходимую степень чистоты целевого продукта (с содержанием примесей порядка единиц ppm).

**Таблица 1** – Химический состав металлургического кремния, производимого в странах СНГ

Марка кремния	Химический состав, % масс.							Сумма определяемых примесей
	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	<i>B</i>	<i>P</i>	
КрП	основа	0,5	0,3	0,6	0,03	0,003	0,006	-
Кр00	99,0	0,4	0,4	0,4	-	-	-	1,0
Кр0	98,8	0,5	0,4	0,4	-	-	-	1,2
Кр1	98,0	0,7	0,7	0,6	-	-	-	2,0
Кр2	97,0	1,0	1,2	0,8	-	-	-	3,0

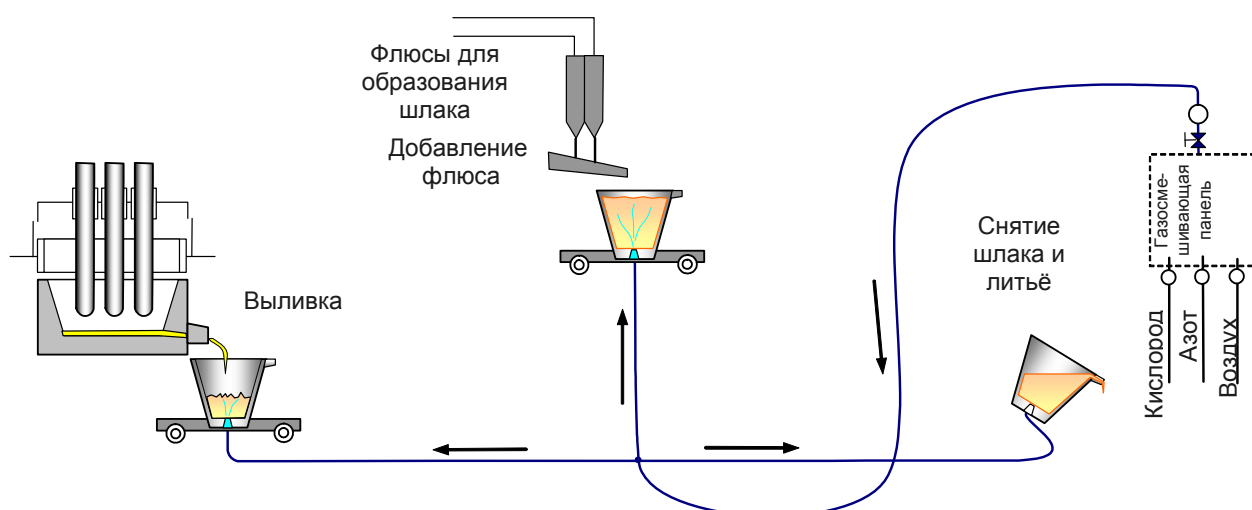
*Примеси в кремнии.* Основными примесями в  $MG-Si$  являются железо, алюминий, кальций и титан, которые попадают в кремний из кварцитов и используемых восстановительных материалов. Железо, титан и другие металлы IV-VII групп периодической системы элементов в процессе плавки практически полностью переходят в

жидкий кремний. Железо в расплаве кремния находится в форме ферросилиция.

Углерод при температурах 1800...2000 °С хорошо растворим в кремнии и присутствует в нем в виде карбида. Повышению растворимости углерода способствует алюминий, в то время как железо и кальций несколько уменьшают ее. Кислород, даже если он влияет на растворимость углерода, то скорее уменьшает ее, нежели увеличивает.

Кислород присутствует в жидком кремнии как в растворенном виде, так и в форме взвешенных капель шлака или твердых пленок состава  $Al_2O_3-SiO_2$ . Как установленный факт, в работе [1] принимается, что растворимость кислорода в кремнии при температуре 1500 °С ниже, чем 40 ppm. Так же справедливо считать, что содержание кислорода на уровне 60...70 ppm объясняется присутствием в кремнии взвешенных оксидов. Алюминий увеличивает растворимость кислорода в кремнии. Действие кальция более сложно, потому что он взаимодействует и с кислородом, и с кремнием.

Первоначальное удаление примесей металлов, а также углерода осуществляется как при выливке кремния из печи восстановления в ковш, так и в самом ковше (рис. 1). Этот способ позволяет удалить из кремния алюминий, кальций и углерод при использовании незначительного количества флюсов и требует малых эксплуатационных затрат.



**Рисунок 1** – Ковшовое рафинирование металлургического кремния

При помощи модели карботермического процесса в работе [2] была определена динамика распределения примесных элементов в процессе восстановительной плавки. Исследования элементного и фазового состава технического и рафинированного кремния показали высокую эффективность ковшевого рафинирования.

Продукт с содержанием кремния 99,70...99,99% может быть получен *электролитическим рафинированием* твердых или жидких анодов [3]. В качестве исходного материала для изготовления анодов используют кремний марки Кр-1 или электролитический, полученный прямым электролизом. При электролизе с твердыми анодами исследовали следующие электролиты:  $AlCl_3-NaCl$ ,  $AlCl_3-NaCl-SiCl_4$ ,  $KCl-NaCl$ ,  $NaCl-K_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6-SiO_2$ .

Жидкие аноды готовили сплавлением кремния с медью (4...25% меди) или с медью и алюминием (16,5% кремния). Электролиз проводили в электролитах  $KCl-KF-K_2SiF_6$ ,  $Na_3AlF_6-SiO_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $NaF-LiF-K_2SiF_6$ ,  $NaF-KF-K_2SiF_6$ . Катодом в обоих случаях служил графит.

Исследования проводили при температуре 1000 °С, силе тока 7 А и напряжении на ванне 0,03 В (при электролизе с твердым анодом) и 0,30 В (при электролизе с жидким анодом).

Было установлено, что оптимальным электролитом является расплав  $Na_3AlF_6-SiO_2$ , а оптимальная катодная плотность тока при использовании твердых анодов составляет 0,07 А/см<sup>2</sup>, при использовании жидких анодов – 0,35 А/см<sup>2</sup>. Выход по току составлял от 52,5 до 85%. Получаемый на катоде кремний содержал  $Na_3AlF_6$ , карбид кремния, оксиды и углерод.

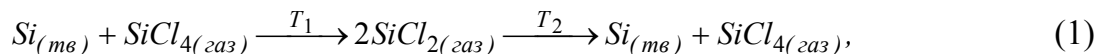
Катодные осадки дробили, выщелачивали горячим 13%-ным раствором хлорида алюминия для удаления  $Na_3AlF_6$  и основной массы фторидов, затем плавляли с пиросульфатом калия для полного удаления оксидов железа и алюминия, а также оставшихся фторидов. Для выщелачивания кремнезема использовали смесь соляной и плавиковой кислот. Углерод удаляли селективным выжиганием в кислороде, а карбид кремния – разделением в тяжелой жидкости (смесь бромформа и бензола).

Целью работы [4] было изучение структуры катодных осадков кремния, полученных электролитическим рафинированием металлургического кремния марки Кр-1. С применением электролита  $K_2SiF_6-KF-KCl-SiO_2$  (2% масс.) при температуре 700 °С и катодной плотности тока 1,50 А/см<sup>2</sup> в атмосфере воздуха были получены нитевидные кристаллы кремния. Кристаллы имели вид округлых нитей диаметром меньше 1 мкм, образующих крупные агломераты, на которых отсутствует четкая огранка.

Электролитическим рафинированием в расплаве солей  $CsCl-KCl-K_2SiF_6$ - и  $KCl-KF-K_2SiF_6$  в инертной атмосфере (аргон) в интервале температур 540...700 °С при катодной плотности тока от 5 до 500 мА/см<sup>2</sup> на вольфрамовой и графитовой подложках были получены кристаллические осадки кремния различной структуры.

В зависимости от условий электролиза кристаллы кремния имеют вид как округлых нитей диаметром от 100 нм и выше, так и «скелетных форм» и ограненных игольчатых структур с поперечным сечением от 2 до 150 мкм. «Скелетные формы» кристаллов, имеющие внутренние полости внутри кристалла с поперечным сечением 300...800 нм, чрезвычайно трудно отмыть от следов соли, поэтому для получения электролитического кремния высокой чистоты необходимы такие условия рафинирования, когда подобные структуры формироваться не будут.

Кремний высокой чистоты (до 6 N) может быть получен с помощью метода химических транспортных реакций по двум его разновидностям [5]. По реакции образования летучих неустойчивых субсоединений с последующим их диспропорционированием кремний получают дистилляцией его через субхлорид  $SiCl_2$  путем взаимодействия технического кремния с высшим хлоридом  $SiCl_4$ :



где  $T_1 > T_2$ .

Рафинирующий эффект в этом процессе определяется тем, что примеси, находящиеся в очищаемом кремнии, не образуют субсоединений и остаются в непрореагировавшем остатке.

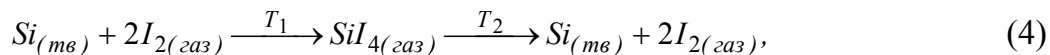
При получении монокристаллических пленок кремния на подложке из чистого кремния, но менее совершенной структуры, тщательно очищенный тетрахлорид кремния ( $SiCl_4$ ) восстанавливают водородом на поверхности подложки, нагретой до температуры 1000...1300 °С:



Вместо тетрахлорида кремния может быть использован трихлосилан:



требующий для своего восстановления меньшего количества водорода. Кремний высокой чистоты получают по реакции синтеза и последующей термической диссоциации высших летучих галогенидов (йодидов):

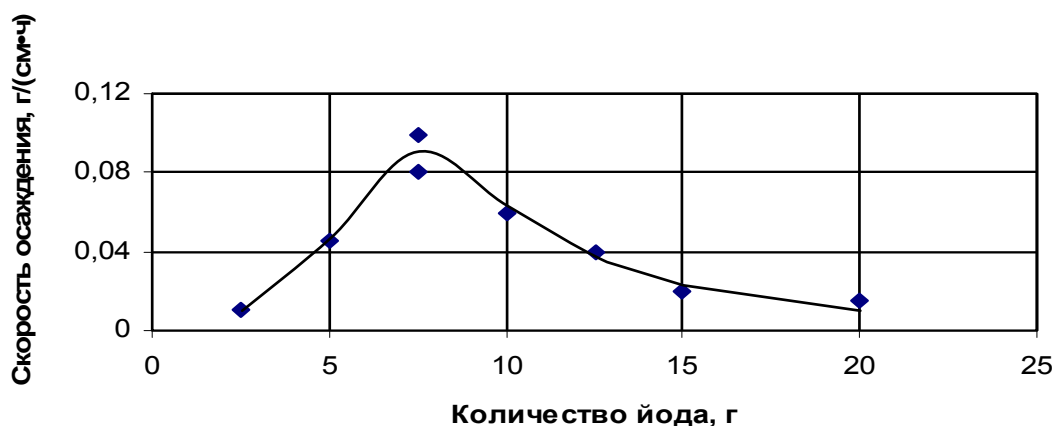


где  $T_1 < T_2$  ( $T_1 \approx 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_2 \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Рафинирующий эффект в йодидном процессе определяется тем, что примеси, находящиеся в очищаемом кремнии, при взаимодействии их с газообразным йодом не образуют летучих йодидов и остаются в непрореагировавшем остатке.

На кинетику разложения летучего йодида, то есть на скорость осаждения металла на раскаленной нити, оказывают влияние следующие факторы: количество вводимого йода; температура исходного металла; температура нити и образование низших йодидов.

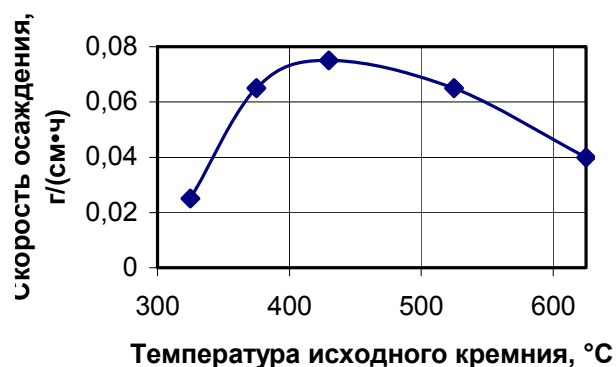
Кривая зависимости скорости осаждения кремния от количества введенного йода имеет ярко выраженный максимум (рис. 2). Это, вероятно, связано с оптимальной концентрацией  $SiI_4$  около поверхности раскаленной нити. Пары избыточного йода как бы разбавляют  $SiI_4$  в газовой фазе, что может уменьшить скорость разложения последнего.



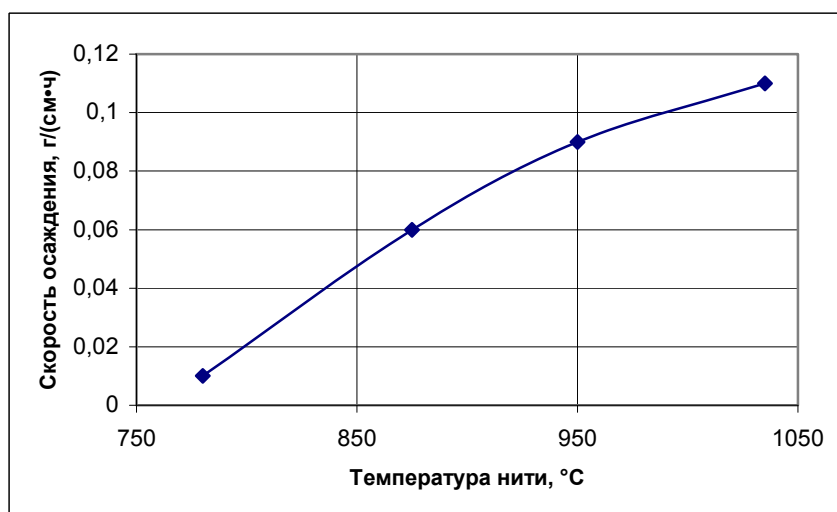
**Рисунок 2** – Зависимость скорости осаждения кремния от количества введенного йода

Кривая зависимости скорости осаждения кремния от температуры исходного материала имеет «размытый» максимум (рис. 3). В нем температура является оптимальной для образования йодида, но ее влияние на скорость осаждения кремния не столь велико, как влияние количества вводимого йода.

На примере осаждения кремния показано также, что скорость осаждения металла непрерывно возрастает с повышением температуры нити до максимального значения, достигнутого в опыте (рис. 4). Это обуславливается тем, что разложение  $SiI_4$  происходит с поглощением теплоты.



**Рисунок 3** – Зависимость скорости осаждения кремния от температуры исходного материала



**Рисунок 4** – Зависимость скорости осаждения кремния от температуры нити

Образование низших йодидов, снижающих скорость осаждения металлов на нити, определяется температурным режимом проведения процесса, который для каждого металла подбирается индивидуально. В общем случае низшие йодиды, если они и образуются, имеют очень низкое давление пара и поэтому не принимают участия в переносе металла.

При получении очищенного металлургического кремния (*UMG-Si*) используют несколько рафинировочных процессов [1].

При *вакуумном рафинировании* для предотвращения окисления кремния величина вакуума должна быть в пределах 1,30...0,13 Па, а температура расплава на 50...70 °C превышать температуру плавления кремния. Для примесей, имеющих высокие парциальные давления паров при температуре плавления кремния (кальция, бария, цинка, свинца, алюминия, фосфора, сурьмы, лития и др.), очистка будет достаточно эффективной и лимитироваться объемной диффузией примеси к поверхности испарения. Для интенсификации этого процесса может быть использовано электромагнитное или механическое перемешивание, вынуждающее принудительную конвекцию расплава.

При *флюсовом рафинировании* в ковш с вылитым из печи расплавом кремния добавляются активные флюсы. В донную часть ковша осуществляют подачу струи газа (сжатого воздуха, инертного газа с кислородом, азота) для интенсификации перемешивания и разделения фаз расплава и образующегося шлака. В качестве флюсов

используются смеси  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ . Для регулирования вязкости может использоваться  $CaF_2$ , для управления температурой – добавка мелких фракций кристаллического кремния (в том числе, и с целью утилизации мелких фракций и отходов кремния). Образующийся шлак аккумулирует 30...40% всего алюминия и 50% кальция из расплава кремния.

В патенте Японии [7] – способе получения кремния высокой чистоты для солнечных батарей – предлагается использование флюсов, в состав которых входят силикаты (более 5%  $SiO_2$ ), а также компонент, содержащий один из оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  или  $ZrO_2$ ) в количестве 0,1...20%. Флюс в расплавленный кремний вводят в форме гранул диаметром 0,01...10 мм или волокон длиной 10...500 мм.

Для удаления из расплава трудно испаряющихся примесей (бора, углерода), которые также плохо удаляются направленной кристаллизацией, используется *окислительное рафинирование*, заключающееся в обработке расплава газами, содержащими окислительные агенты (парами воды, кислородом, оксидами углерода, хлором в смеси с аргоном, воздухом). При этом, за счет связывания примесей вблизи поверхности расплава в оксиды, их диффузионный поток из объема к поверхности расплава возрастает, и концентрация примесей в кремнии уменьшается.

Традиционные способы рафинирования не позволяют очистить кремний от электроположительных металлов (в частности, от железа). Глубокая очистка кремния может быть достигнута путем *химического (кислотного) рафинирования*. Эффективность способа определяется рафинирующей способностью кислых растворов и степенью измельчения кремния. Кислотным рафинированием возможно получение из низкосортного исходного сырья высококачественных порошков следующего состава, %: 99,92 кремния; 0,03 хрома; 0,03 железа; 0,02 алюминия [6].

Известна удешевленная технология очистки *MG-Si* фирмы «*ELKEM*» (Норвегия). Кремний, полученный восстановлением особо чистого кварца чистым углеродом, подвергается мокрой химической обработке соляной кислотой под давлением. Такая обработка приводит к дроблению кускового кремния и высокоэффективному удалению скоплений примесей на границах зерен. Полученный кремний нужного фракционного состава подвергается последующей доочистке методом направленной кристаллизации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Еремин В. П.* Рафинирование технического кремния / В. П. Еремин // Материалы совещания «Si-2004»; (Иркутск, 05-09 июля 2004 г.) – Иркутск: Изд-во Ин-та геохимии СО РАН. – С. 27-34.
2. К вопросу оптимизации процессов производства и рафинирования кремния / *Н. В. Немчинова*, *И. А. Борисов*, *С. И. Попов* [и др.] // Технология и оборудование руднотермических производств: всероссийск. научн.-техн. конф. с междунар. участием «Электротермия-2008», (Санкт-Петербург, 3-5 июня 2008 г.): труды. – Санкт-Петербург: ВНИИЖ, 2008. – С. 224-241.
3. *Сучков А. Б.* Электролитическое рафинирование в расплавленных средах / А. Б. Сучков // М.: Металлургия, 1970. – С. 162-163.
4. Получение нитевидных кристаллов кремния электролитическим рафинированием металлургического кремния / *О. В. Чемезов*, *В. П. Батухтин*, *О. Н. Виноградов-Жабров* [и др.] // Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы: междунар. научн.-практ. конф., (Москва, 16-18 февраля 2009 г.): тезисы докл. – М.: МИСиС, 2009. – С. 275-276.
5. *Колобов Г. О.* Теоретичні основи рафінування кольорових металів: [навч.-метод. посіб.] / Г. О. Колобов. – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 105 с.

6. Пат. 1857412 ЕПВ, МПК С 01 В 33/037 (2006.01). Способ рафинирования кремния / *Tokumaru Shinji*, Okazawa K., Kondo J., Okajima M.; заявитель и патентообладатель – Nippon Steel Materials Co., Ltd. Tokyo 100-8071 (JP). – № 067138156; заявл. 09.02.2006; опубл. 21.11.2007.

Стаття надійшла до редакції 02.07.2009 р.  
Рецензент – проф. Ю.В. Трубіцин