



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98161** (13) **C2**
(51) МПК (2012.01)

C01B 33/00

C01B 33/02 (2006.01)

C01B 33/037 (2006.01)

C30B 13/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2010 04604**

(22) Дата подання заявки: **19.04.2010**

(24) Дата, з якої є чинними
права на винахід: **25.04.2012**

(41) Публікація відомостей
про заяву: **25.10.2011, Бюл.№ 20**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.04.2012, Бюл.№ 8**

(72) Винахідник(и):

**Марончук Ігор Євгенович (UA),
Кулюткіна Тамара Фатихівна (UA)**

(73) Власник(и):

**Марончук Ігор Євгенович,
вул. Українська, 5, м. Севастополь, 99016
(UA),
Кулюткіна Тамара Фатихівна,
Бериславське шосе, 24-б, кв. 19, м. Херсон,
73008 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги
експертизою:

UA 89661, C2, 25.02.2010

RU 2159213, C2, 20.11.2000

US 4200621, 29.04.1980

US 4308245, 29.12.1981

I.E.Maronchuk, O.V.Solovyev,

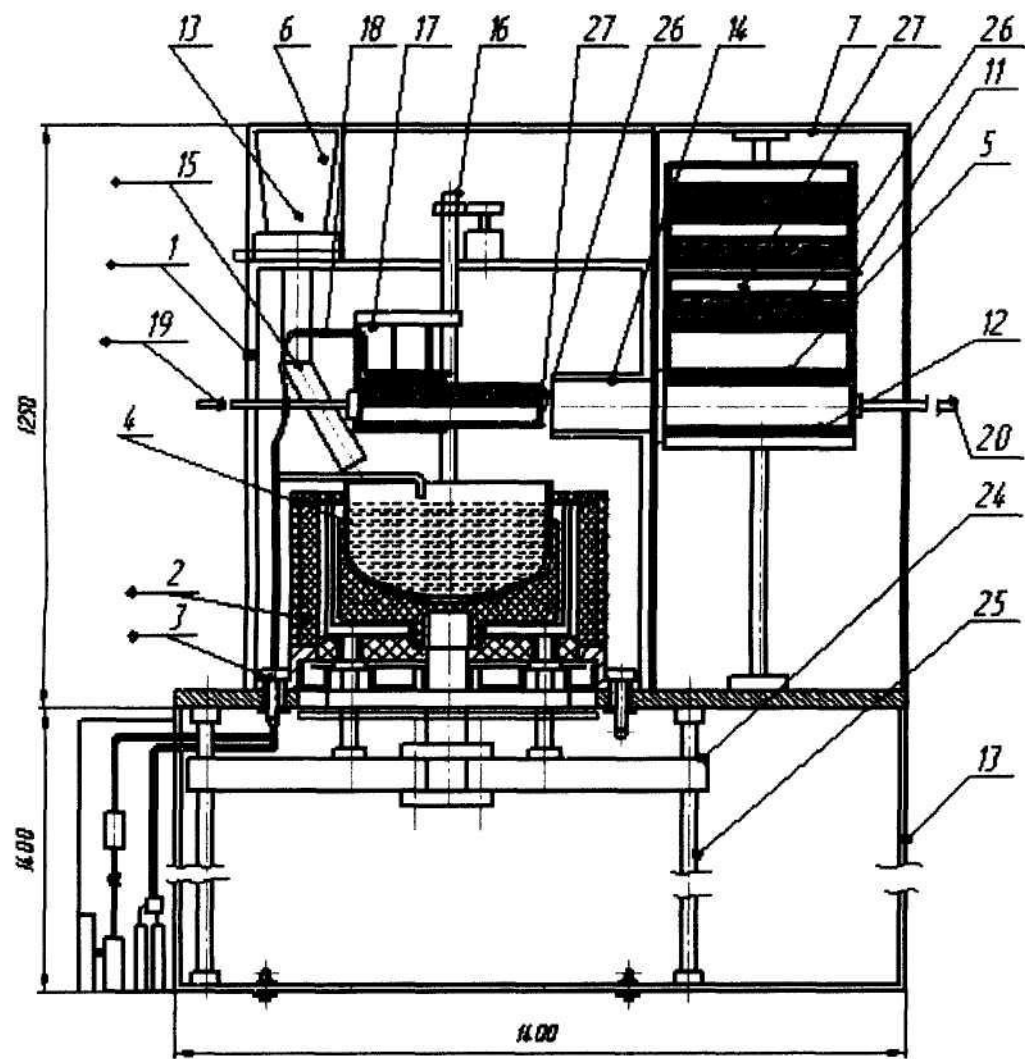
LA.Khlopyonova. A new method of
metallurgical silicon purification // Functional
Materials 12, №3, 2005, p. 596-599

(54) УСТАНОВКА ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ КРЕМНІЮ ТЕХНІЧНОЇ ЧИСТОТИ

(57) Реферат:

Установка очищення кремнію технічної чистоти в розплавах легкоплавких металів, яка складається з камери для очищення кремнію, шлюзових камер для завантаження і розвантаження очищеного кремнію і видалення шлаку, причому шлюзова камера завантаження містить бункер з дозуючим пристроєм, для формування наважок кремнію, які періодично переміщуються в тигель з розплавом легкоплавкого металу, розташованого в камері очищення, в печі опору, що нагрівається до 1200 °С, а на рухомому штоку в утримувачі встановлені трубка, для продування газом розплав легкоплавкого металу, і ємність для витягання пластинчастих кристалів очищеного кремнію з розплаву, яка має можливість переміщатися в осередок ліфта шлюзової камери для розвантаження очищеного кремнію, а після переміщення нової наважки кремнію, що очищується, в тигель, з осередку ліфта нова ємність переміщується в тигель для витягання наступної порції пластинчастих кристалів.

UA 98161 C2



Установка для очищення кремнію технічної чистоти належить до області технології і устаткування матеріалів електронної техніки, зокрема, до устаткування для очищення кремнію технічної чистоти шляхом кристалізації його з розчинів-розплавів легкоплавких металів.

Відома конструкція установки для очищення металургійного кремнію I.E.Maronchuk, O.V.Solovyev, LA.Khlopyonova. A new method of metallurgical silicon purification // Functional Materials 12, #3, 2005, р. 596-599, яка включає наступні основні пристрої (що є основними ознаками аналога):

1. Реактор.
2. Електричну піч.
3. Тигель, що містить легкоплавкий метал.

1. Характеристики печі дозволяють отримувати температуру до 1000 °С з регульованою швидкістю нагріву в діапазоні від 1 до 10 °С/хв. і із швидкістю охолодження в межах 5-30 °С/хв., дають можливість здійснювати очищення металургійного кремнію в металі розчиннику і отримувати пластинчасті кристали кремнію розміром 1-2 мм в процесі охолодження розчину-розплаву.

2. Реактор є кварцовою трубою, з кришкою, що герметично замикається, містить введення для інертного газу і створення вакууму в камері, на дні реактора розміщений тигель.

3. Тигель, в якому в початковій стадії розміщений легкоплавкий метал і металургійний кремній. Перед початком процесу вихідні компоненти завантажувалися в тигель, тигель поміщався в реактор, герметично закривалася кришка реактора, здійснювали відкачування повітря з реактора до тиску 10-5 мм рт.ст. і нагрів печі до температури 1000 °С із швидкістю нагріву 10 °С/хв. Потім систему витримували протягом 30 хв. для видалення легко летючих домішок з розчину-розплаву і в реактор подавали атомарний азот, який при високих температурах утворює з'єднання нітриду деяких домішок, і проводили коливання температури в діапазоні 1000-920 °С з метою розчинення дрібніших кристалів і відтиснення забруднень фронтом кристалізації. Впродовж всього процесу проводили перемішування продуктів реакції в тиглі.

До співпадаючих ознак прототипу і пропонованого винаходу слід віднести:

- Реактор (реакційна камера).

- Піч опору.

- Тигель перемішувач розплав легкоплавкого металу, використовуваного для очищення і кристалізації металургійного кремнію, що містить. До недоліків установки належить те, що:

- Установка має низьку продуктивність, оскільки відсутні пристрій подачі металургійного кремнію в розплав легкоплавкого металу.

- Регульована швидкість нагріву печі і швидкість охолодження не сприяють проведенню процесу очищення металургійного кремнію в ізотермічних умовах, що впливає не тільки на відтворюваність параметрів отриманих пластинчастих кристалів, але і створює умови для проведення тривалого технологічного процесу.

- Відсутній пристрій, що запобігає спливанню нерозчиненого металургійного кремнію, який змішується на поверхні розплаву з пластинчастими кристалами очищеного кремнію.

Найбільш близькою за технічною суттю є установка для одержання зливка чистого кремнію з діоксиду кремнію (Марончук І.Е., Кулюткина Т.Ф. // Патент UA, 06.09.2007 № 81661, C01B 33/023, C01B 33/021, C01B 33/02, C01B 33/00, C23C 8/02), яка включає наступні основні пристрої, що є основними ознаками прототипу:

- Камера для очищення кремнію, з дверима, що герметично замикаються, для роботи у вакуумі.

- Піч, розташована в камері.

- Тигель, що містить легкоплавкий метал, що має можливість обертання.

- Електричні введення для подачі струму в піч.

- Введення для штоків, які здійснюють обертання і переміщення уздовж своїх осей.

- Шлюзові камери для завантаження компонентів, що витрачаються, витягання пластинчастих кристалів кремнію та видалення шлаків, що утворюються.

Ємність з безліччю отворів для витягання пластинчастих кристалів кремнію з розчину-розплаву легкоплавкого металу.

До недоліків установки належить те, що:

1. Шлюзова камера забезпечує завантаження компонентів, що витрачаються, у відповідних пропорціях, але при цьому відсутній бункер з дозуючим пристроєм, що дозволяє формувати наважку заданого об'єму, необхідні для реалізації високопродуктивного технологічного процесу.

2. Відсутня можливість продування розчину-розплаву інертним газом або його сумішшю для видалення легколетучих домішок.

3. Ёмність з безліччю отворів використовується тільки для витягання пластинчастих кристалів чистого кремнію після охолодження розчину-розплаву в тиглі, що приводить до отримання пластинчастих кристалів кремнію з недосконалими скелетними формами і обмежує її функціональні можливості.

5 4. Відсутня шлюзова камера, яка б забезпечувала зміну тиглів, що не дозволяє реалізувати режим безперервного процесу очищення кремнію.

В основу пропонованого винаходу поставлено задачу створення установки, конструктивні особливості якої забезпечують можливість реалізації екологічно чистого, високопродуктивного очищення кремнію технічної чистоти в розплавах легкоплавких металів від неконтрольованих домішок, до рівня відповідного кремнію марки "сонячний" в безперервному процесі при отриманні очищеного кремнію у вигляді пластинчастих кристалів.

Задача вирішується тим, що установка для очищення кремнію технічної чистоти містить шлюзову камеру (6) з бункером (9) і дозуючим пристроєм (10) для формування наважки кремнію заданого об'єму, шлюзову камеру (7), що забезпечує за допомогою ліфта (11) заміну ёмностей (5) з безліччю отворів, що знаходяться в контейнерах (12), шлюзову камеру (13), що забезпечує витягання і заміну тиглів (4), камера (1) містить патрубок (14) для переміщення ёмностей (5) з камери (1) в камеру (7) і, навпаки, трубопровід (15) для періодичного переміщення наважки кремнію на поверхню розплаву в тигель (4), штоки (16), для переміщення утримувача (17), на якому встановлені трубка (18), для продування газом розплаву в тиглі (4), і ёмність (5), що здійснює переміщення наважки кремнію з поверхні розплаву на дно тигля (4) за програмою, що забезпечує постійну товщину шару розплаву, в якому кремній кристалізується у вигляді пластинчастих кристалів, витягання пластинчастих кристалів з тигля і переміщення за допомогою штоків (19), (20) і контейнера (12) через патрубок (14) в осередок ліфта (11), з якого нова ёмність (5) переміщується в тигель (4) після приміщення через трубопровід (15) якого нова ёмність (5) переміщується в тигель (4) після приміщення через трубопровід (15) нової наважки кремнію, що очищається, в розплав, заміна тигля (4) на новий тигель здійснюється переміщенням тигля (4) з камери (1) в камеру (13) і, навпаки, за допомогою каретки (24) і штоків (25), крім того, установка може містити двосекційну ёмність (5), переміщувану з осередку ліфта (11) в тигель (4) з розплавом і назад, в нижній секції (26) ёмності (5) розміщується наважка кремнію, що очищається, величина якого визначається розчинністю кремнію в розплаві легкоплавкого металу, а верхня секція (27) призначена для витягання пластинчастих кристалів очищеного кремнію.

На відміну від прототипу, в пропонованій установці шлюзова камера (6) забезпечує завантаження певної кількості кремнію технічної чистоти з бункера з дозуючим пристроєм, в якому дозатор формує заданий об'єм наважки кремнію технічної чистоти. Таке технічне рішення дозволяє в камері (1) за допомогою трубопроводу (15) здійснювати періодичне переміщення наважки кремнію на поверхню розплаву в тиглі (4), що сприяє високопродуктивній роботі установки в безперервному технологічному процесі.

На відміну від прототипу в пропонованій установці трубка (18), встановлена на утримувачі (17), дозволяє здійснювати продування розчину-розплаву газом для видалення легколетючих домішок і отримання очищеного кремнію зі змістом таких домішок на рівні, відповідному кремнію марки "сонячний".

На відміну від прототипу, в якому ёмність (5) проводила тільки витягання пластинчастих кристалів отриманого чистого кремнію з тигля (4), в пропонованій установці за допомогою штоків (16) і утримувача (17), переміщувана за програмою ёмність (5):

- забезпечує переміщення наважки кремнію з поверхні розплаву на дно тигля (4);
- сприяє обмеженню спливання кремнію, що не розчинився, і повному розчиненню кремнію технічної чистоти в розчині-розплаві легкоплавкого металу;
- забезпечує підтримку постійної товщини шару рідкої фази легкоплавкого металу, в якому кремній кристалізується у вигляді пластинчастих кристалів в умовах, близьких рівноважним, що сприяє стабілізації масоперенесення, виключає формування скелетних форм зростання і приводить до утворення пластинчастих кристалів з високою досконалістю кристалічної решітки;
- забезпечує витягання пластинчастих кристалів отриманого чистого кремнію з шлюзової камери (7);

55 - забезпечує при використанні двосекційної ёмності (5) доставку за допомогою секції (26) кремнію, що очищається, в тигель (4) з розплавом легкоплавкого металу і витягання з тигля секцією (27) очищеного кремнію;

60 - використання двосекційної ёмності (5) дозволяє здійснювати багатократне очищення кремнію шляхом доставки за допомогою секції (26) очищеного кремнію у вигляді пластинчастих кристалів в тигель (4) з розплавом легкоплавкого металу і витягання з розчину-розплаву секцією

(27) повторно очищеного кремнію у вигляді пластинчастих кристалів в одному технологічному процесі.

Наявність шлюзової камери (7) з ліфтом (11) і контейнерами (12) дозволяє в одному технологічному процесі здійснювати багатократне завантаження в установку двосекційних ємностей (5) з кремнієм, що очищається, розміщеним в секції (26) і, відповідно, здійснювати багатократне розвантаження з установки ємностей (5) з розміщеними в секції (27) пластинчастими кристалами очищеного кремнію, що сприяє високопродуктивній роботі установки по очищенню кремнію технічної чистоти від неконтрольованих домішок.

На відміну від прототипу, в пропонованій установці камера (1) сполучена вакуумним затвором з шлюзовою камерою (13), яка забезпечує завантаження і заміну тиглів в одному технологічному процесі. Закриття затвора під час зміни тигля дозволяє не знижувати температуру печі (2) і сприяє економії матеріалу нагрівального елемента і зниженню електричної енергії, що витрачається. Багатократна заміна тиглів з різними легкоплавкими металами забезпечується кареткою (24), переміщуваною штоками (25). Таке технічне рішення можливе тільки за наявності шлюзової камери (13) з дверима, що герметично закриваються, що сприяє проведенню очищення кремнію в безперервному технологічному процесі.

Суть винаходу представлена на кресленні.

Установка складається з охолоджуваної металевої камери (1) з патрубком (14), гнучким трубопроводом (15) для періодичного переміщення наважки кремнію в тигель (4), введеннями для штоків, що здійснюють обертання і переміщення уздовж своїх осей, і дверима, що герметично замикаються, в якій розміщені піч опору (2) з електричними введеннями (3), тигель (4) з розплавом легкоплавкого металу, ємність (5) з безліччю отворів для витягання пластинчастих кристалів очищеного кремнію або двосекційна ємність (S) для завантаження кремнію, що очищується, розміщеного в секції (26), і витягання секцією (27), отриманих пластинчастих кристалів кремнію, яка встановлюється в утримувач (17) і штоками (16) здійснює переміщення кремнію, що очищується, на дно тигля (4) і витягання отриманих пластинчастих кристалів очищеного кремнію, шток (19) здійснює переміщення ємності (5) з утримувача (17) в контейнер (12), на утримувачі (17) встановлена трубка (18) для продування газом розчину-розплаву в тиглі (4), і шлюзових камер з дверима, що герметично замикаються, в шлюзовій камері (6) бункер (9) з дозуючим пристроєм (10) забезпечує формування наважки кремнію заданого об'єму, в шлюзовій камері (7) ліфт (11) забезпечує переміщення контейнерів (12) з ємностями (5), а шток (20) здійснює переміщення контейнера (12) через патрубок (14) в камеру (1) для доставки ємності (5) в утримувач (17) або видалення її з утримувача (17) в осередок ліфта (11), шлюзова камера (8) забезпечує видалення шлаків, шлюзова камера (13) забезпечує зміну тиглів (4) за допомогою каретки (24) і штоків (25).

Робота установки може здійснюватися в двох режимах.

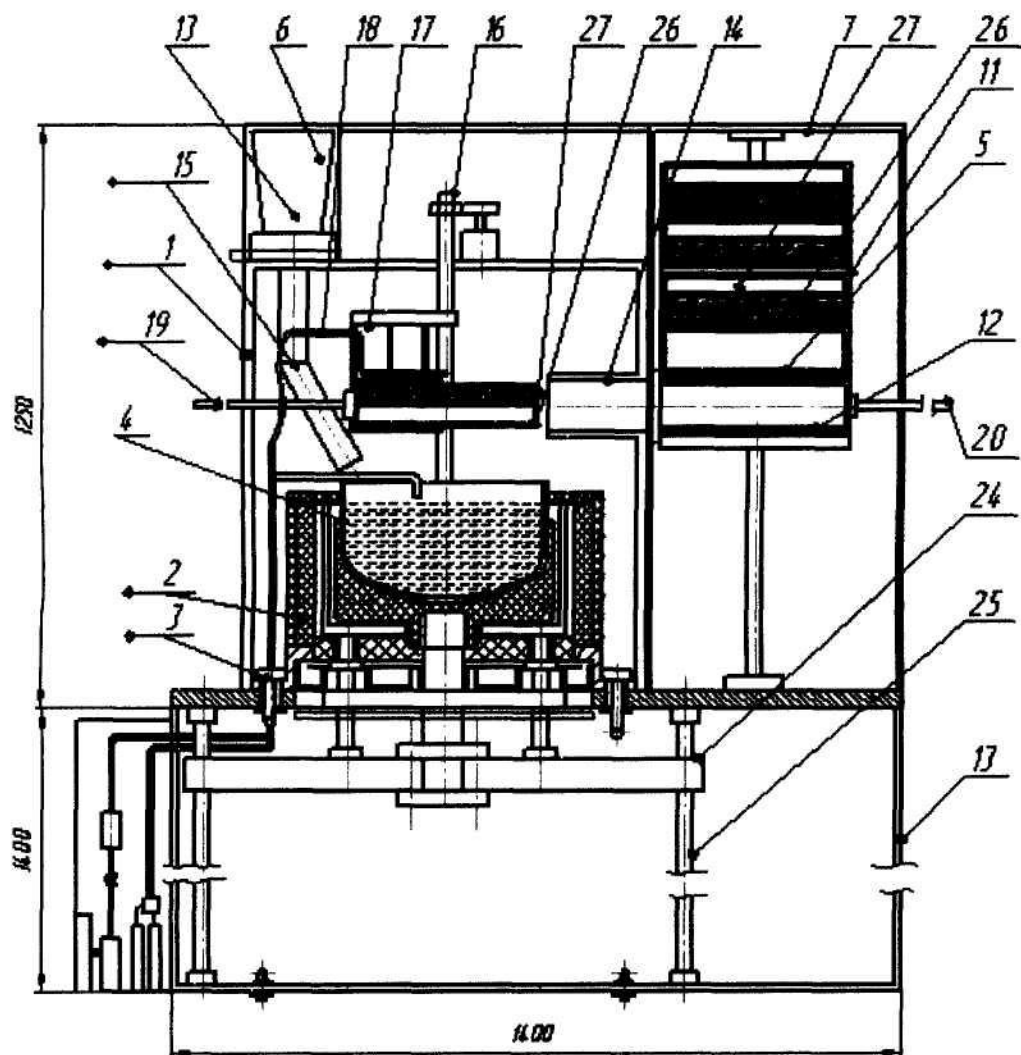
У першому режимі в тигель 4 поміщають наважку легкоплавкого металу (олова, галію або їх сплавів), використовуюваного як розчинник. Після герметизації металевої камери (1) і шлюзових камер (6), (7), (8), (13) їх вакуумують ($P=10^{-2}-10^{-3}$ мм рт.ст.), включають печі опору (2), і при досягнення заданої температури процесу ($T=1000-1200$ °C), з бункера (9) з дозуючим пристроєм (10) шлюзової камери (6) по трубопроводу (15) вводиться наважка кремнію технічної чистоти в тигель (4) на поверхню розплаву легкоплавкого металу. Переміщенням штока (16), ємність (5), встановлена в утримувачі (17), переміщує наважку кремнію, що очищується, з поверхні розплаву легкоплавкого металу в тиглі (4), через трубку (18) здійснюється імпульсне продування розчину-розплаву газоподібною сумішшю на основі інертного газу при обертанні тигля (4) для видалення легколетючих домішок. Шлак, що утворився при цьому, виводиться з тигля в шлюзову камеру (8). Потім ємність (5) переміщує кремній, що очищується, на дно тигля (4) за програмою, що забезпечує підтримку постійної товщини шару рідкої фази легкоплавкого металу, в якому кремній кристалізується у вигляді пластинчастих кристалів. За допомогою штоків (16) ємність (5) переміщається вгору, витягує з тигля отримані пластинчасті кристали очищеного кремнію, а потім штоком (19) відділяється від утримувача (17) і переміщується в контейнер (12), який за допомогою штока (20) через патрубок (14) переміщується в осередок ліфта (11) шлюзової камери (7). В цей час через трубопровід (15) нова наважка кремнію з бункера шлюзової камери (6) вводиться на поверхню розплаву в тигель (4) і переміщенням ліфта (11) на один осередок, на місце ємності (5) з пластинчастими кристалами очищеного кремнію, встановлюється новий контейнер (12) з ємністю (5), що не містить кремній. За допомогою штока (20) новий контейнер через патрубок (14) переміщує і встановлює нову ємність (5) в утримувач (17). За допомогою штоків (16), ємність (5) переміщує нову наважку кремнію, що очищується, з поверхні розплаву легкоплавкого металу в тиглі (4), через трубку (18) здійснюється імпульсне продування розчину-розплаву газоподібною сумішшю на основі

інертного газу при обертанні тигля (4) для видалення легколетючих домішок. Шлак, що утворився при цьому, виводиться з тигля в шлюзову камеру (8). Потім ємність (5) переміщує кремній, що очищується, на дно тигля (4) за програмою, що забезпечує підтримку постійної товщини шару рідкої фази легкоплавкого металу, в якому кремній кристалізується у вигляді пластинчастих кристалів. За допомогою штоків (16) ємність (5) переміщується вгору, витягує з тигля отримані пластинчасті кристали очищеного кремнію, а потім штоком (19) відділяється від утримувача (17) і переміщується в контейнер (12), який за допомогою штока (20) через патрубков (14) переміщується в осередок ліфта (11) шлюзової камери (7). Далі процес очищення наважки кремнію, що очищується, повторюється. Після того, як будуть використані всі ємності (5), розташовані на ліфті (11) шлюзової камери (7), здійснюється витягання цих ємностей (5) і заміна їх на нові ємності, а після того, як в тиглі (4) використаний розчин-розплав досягне гранично допустимої концентрації домішок для використання його в процесі очищення, здійснюється витягання цього тигля з камери (1) в камеру (13) за допомогою каретки (24), закріпленої на штоках (2S), і переміщення на його місце нового тигля (4) з легкоплавким металом високого ступеня чистоти у зворотному напрямі, забезпечуючи безперервний технологічний процес очищення кремнію.

Другий режим роботи установки по очищенню наважки кремнію в розплаві легкоплавкого металу здійснюється за допомогою двосекційної ємності (5), що складається з нижньої секції (26), в якій розміщується наважка кремнію, що очищується, об'єм якого визначається розчинністю кремнію в легкоплавкому металі, і верхньої секції (27), яка призначена для витягання пластинчастих кристалів очищеного кремнію. У осередку ліфта (11) шлюзової камери (7) проводять завантаження контейнерів (12), що містять двосекційні ємності (5) при відкритих дверях камери (7) і закритому вакуумно-щільному затворі, розташованому між камерами (1) і (7). Після завантаження камери (7), двері герметично закривають і, при відкритому вакуумно-щільному затворі, вакуумують ($P=10^{-2}-10^{-3}$ мм рт.ст.) камери (1) і (7), включають піч опору (2). Після досягнення заданої температури процесу ($T=1000-1200$ ес), двосекційна ємність (5) за допомогою штока (20) і контейнера (12) переміщується з осередку ліфта (11) через патрубок (14) в утримувач (17). Потім контейнер (12) повертається в осередок ліфта (11), ємність (5) за допомогою штоків (16), встановлена в утримувачі (17), переміщується в тигель (4) з розплавом легкоплавкого металу, в якому кремній, що очищується, розміщений в секції (26), розчиняється в розчині-розплаві, що продувається газом за допомогою трубки (18) в тиглі, що обертається (4). Потім здійснюється формування пластинчастих кристалів очищеного кремнію і при переміщенні вгору, ємності (5) за допомогою штоків (16), секцією (27), очищений кремній витягується з розплаву, ємність (5) за допомогою штоків (19), (20) і контейнера (12) переміщується в осередок ліфта (11) шлюзової камери (7). Далі процес очищення наважки кремнію, що очищується, завантаженого в секції (26) ємностей (5) повторюється. Після того, як будуть використані всі ємності (5), розташовані на ліфті (11) шлюзової камери (7), здійснюється витягання цих ємностей (S) і заміна їх на нові ємності, а також заміну тигля (4).

Перевагою першого режиму роботи установки є вища продуктивність очищення в порівнянні з другим режимом, оскільки величина наважки кремнію, що очищується, обмежується об'ємами ємностей (5). Недоліком цього режиму роботи установки є невисока ефективність видалення легколетючих неконтрольованих домішок, що містяться в кремнії, що очищується, пов'язана з тим, що великі об'єми наважки кремнію, що очищується, приводять до освітлення на поверхні розплаву, шаруючи у вигляді кірки з очищеного кремнію.

Перевагою другого режиму роботи установки є висока ефективність очищення від легколетючих домішок, а недоліком - менша продуктивність очищення кремнію, оскільки величина наважки визначається розчинністю кремнію в легкоплавкому металі. Вибір режиму роботи установки значною мірою залежить від вмісту і характеристик неконтрольованих домішок в кремнії, що очищується. Установка може працювати по очищенню одного і того ж матеріалу як в одному режимі, так і послідовно в двох режимах при використанні різних легкоплавких металів в тиглі. Технологічна схема отримання чистого кремнію в ізотермічних умовах, на підставі якої працює установка, дозволяє очищувати отриманий кремній і кристалізувати його у вигляді пластинчастих кристалів із змістом неконтрольованих домішок 0,1-10 ррт. Вирощені з цього кремнію, методом Чохральського, монокристалічні злитки відповідали по параметрах кремнію марки "сонячний".



ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

- 5 1. Установка для очищення кремнію технічної чистоти у вакуумі або атмосфері інертного газу, яка містить камеру (1) для очищення кремнію, з герметично замкненими дверима, в якій розміщена піч опору (2) з електричними введеннями (3), що забезпечує нагрівання до 1200 °С, тигель (4) з розплавом легкоплавкого металу, введення для штоків для здійснення обертання і переміщення уздовж своїх осей, ємність (5) з множиною отворів для витягання пластинчастих кристалів одержаного чистого кремнію, шлюзову камеру з герметично замкненими дверима та затворами, причому одна з камер (6) забезпечує завантаження очищеного кремнію, інша (7) - розвантаження очищеного кремнію, третя (8) - видалення шлаків, яка **відрізняється** тим, що камера (6) додатково містить бункер (9) з дозуючим пристроєм (10), камера (1) додатково містить патрубок (14), гнучкий трубопровід (15), введення для штоків (16) та (19) та отвір для переміщення тигля (4) в додаткову шлюзову камеру (13), на штоку (16) додатково закріплено тримач (17) для ємності (5) та трубка (18) для продування газом розплаву в тиглі (4), камера (7) додатково містить ліфт (11) з ємностями, оснащеними контейнерами (12) та введенням для штоку (20), причому штоки (19), (20) та патрубок (14) виконані з можливістю переміщення ємності (5) з контейнера (12), розташованого в ліфті (11), у тримач (17) та навпаки з тримача (17) в контейнер (12), а гнучкий трубопровід (15) виконаний з можливістю періодичного переміщення в тигель (4) з розплавом легкоплавкого металу та наважок очищеного кремнію, які при цьому за допомогою штока (16) та ємності (5) занурені на дно тигля (4) та вилучені у вигляді пластинчастих кристалів очищеного кремнію, причому ємність (5) виконана з можливістю переміщення одержуваних пластинчастих кристалів в контейнери (12), розташовані в ліфті (11),

а в герметично зачиненій шлюзовій камері (13) з затвором додаткова каретка (24) та шток (25) виконані з можливістю забезпечення завантаження та заміни тигля (4) на новий в одному технологічному процесі без відключення печі опору (2) від електрозабезпечення.

2. Установка за п. 1, яка **відрізняється** тим, що містить двосекційну ємність (5), переміщувану з осередків ліфта (11) в тигель (4) з розплавом і назад, причому в нижній секції (26) ємності (5) розміщені наважки очищеного кремнію, а верхня секція (27) призначена для витягання пластинчастих кристалів очищеного кремнію.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

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