



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102153088 A

(43) 申请公布日 2011.08.17

(21) 申请号 201110040875.0

(22) 申请日 2011.02.18

(71) 申请人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

(72) 发明人 罗学涛 黄平平 李锦堂 吴浩

张蓉 傅翠梨

(74) 专利代理机构 厦门南强之路专利事务所

35200

代理人 马应森

(51) Int. Cl.

C01B 33/037(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种金属硅的造渣酸洗除硼方法

(57) 摘要

一种金属硅的造渣酸洗除硼方法。涉及多晶硅的提纯方法,提供一种金属硅的造渣酸洗除硼方法。将造渣剂预熔并装入加料仓中,将金属硅料装入熔炼坩埚中,抽真空后充氩气;加热融化金属硅料,将预熔的造渣剂加入融化后的液态金属硅料中;反应结束后将液态金属硅料倒入模具中,冷却即得硅锭,将所得硅锭破碎、研磨,过筛得到硅粉,所得硅粉用乙醇浸泡去油,再用水清洗干净;将所得硅粉依次用盐酸溶液、硫酸和硝酸混合液、氢氟酸混合液、盐酸溶液浸泡洗涤至少 1 次,酸洗后的硅粉再用清水冲洗干净,即得除硼后的金属硅。除硼效率高,可高达 96% 以上。将金属硅中的硼含量从 8ppmw 降低到 0.3ppmw 以下,满足太阳能级多晶硅的要求。

1. 一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将造渣剂预熔并装入加料仓中,将金属硅料装入熔炼坩埚中,抽真空至 200 ~ 600Pa 后充氩气至 9000 ~ 11000Pa;

2) 加热融化金属硅料,将步骤 1) 预熔的造渣剂加入融化后的液态金属硅料中,升温至 1600 ~ 1800℃,再通入氩气,反应后将液态金属硅料倒入模具中,冷却即得硅锭;

3) 将所得硅锭破碎、研磨,过筛得到 60 ~ 100 目的硅粉,所得硅粉用乙醇浸泡去油,再用水清洗干净;

4) 将步骤 3) 所得硅粉依次用盐酸溶液、硫酸和硝酸混合液、氢氟酸混合液、盐酸溶液浸泡洗涤至少 1 次,酸洗后的硅粉再用清水冲洗干净,即得除硼后的金属硅。

2. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 1) 中,所述造渣剂为  $Al_2O_3$ - $MnO$ - $SiO_2$ - $CaF_2$  造渣剂,其组成按质量百分比为: $Al_2O_3$  为 10% ~ 30%, $MnO$  为 5% ~ 10%, $CaF_2$  为 5% -15%,余为  $SiO_2$ 。

3. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 1) 中所述金属硅料与造渣剂的质量比为 1 : (0.05 ~ 1)。

4. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 1) 中所述熔炼炉采用多用真空熔炼铸锭炉;所述金属硅料为块状金属硅料或粉状金属硅料。

5. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述通入氩气的速率为 1.5 ~ 5L/min。

6. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 2) 中,所述反应的时间为 2 ~ 5h。

7. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述浸泡洗涤的温度为 50 ~ 60℃。

8. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 4) 中,所述盐酸溶液质量浓度为 20% ~ 40%,盐酸溶液浸泡洗涤的时间为 5 ~ 8h。

9. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 4) 中,硫酸和硝酸混合液中两者的体积比为 1 : 1,硫酸和硝酸混合液浸泡洗涤的时间为 10 ~ 12。

10. 如权利要求 1 所述的一种金属硅的造渣酸洗除硼方法,其特征在于在步骤 4) 中,氢氟酸混合液的配方为:按质量比,氢氟酸为 10% ~ 40%,表面活性剂  $\alpha$ -烯烴磺酸钠或直链烷基苯磺酸钠为 2% ~ 5%,过氧化氢为 4% ~ 8%,过硫酸铵为 5% ~ 10%,氢氟酸混合液浸泡洗涤的时间为 16 ~ 18h。

## 一种金属硅的造渣酸洗除硼方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及多晶硅的提纯方法,尤其涉及一种金属硅的造渣酸洗除硼方法。

### 背景技术

[0002] 随着世界经济的发展和工业化进程的推进,人类对能源的需求与日俱增。在满足自身高速发展的同时,人类也面临着煤、石油、天然气等化石能源逐渐耗尽的危机,且无法回避环境污染严重的问题。与传统能源相比,太阳能发电具有清洁环保、安全便捷、资源充足等优点,是可再生的绿色能源,可以有效缓解能源短缺和环境污染的问题。因此,光伏能源被认为是 21 世纪最重要的新能源。

[0003] 多晶硅是制备单晶硅和太阳能电池的原材料,是全球电子工业及光伏产业的基石。目前,太阳能级硅材料没有形成独立的供应系统,90%来源于电子级硅的废料以及单晶硅的头尾料。缺乏低成本的太阳能多晶硅已阻碍了未来光伏产业的发展。

[0004] 通常用于太阳能电池的硅纯度不小于 99.9999%,硼含量不高于 0.3ppmw。虽然西门子法生产的硅纯度能够满足太阳能电池要求,但是对于太阳能电池的大规模生产来说过于昂贵。目前,已经存在几种方法,可以生产低成本的太阳能级硅。现在存在的技术难题是磷、硼等非金属杂质的去除,特别是硼元素,由于硼在硅中的分凝系数很大并且饱和蒸汽压低,很难通过传统的定向凝固或真空熔炼去除。而硼杂质的含量对太阳能电池的性能有很大的影响,因此探索各种有效的低成本除硼方法是多晶硅提纯的研究热点。

[0005] Alemany 等人 (1、Alemany C, Trassy C, Pateyron B, et al. Refining of metallurgical grade silicon by inductive plasma[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 72 :41-48) 在利用电磁感应  $H_2-O_2$  等离子体处理硅液时发现明显的精炼效应,通过热力学计算和实验结果分析,证实硅中的杂质元素硼主要以 BOH 的形态挥发去除。马文会等人 (2、Wu Jijun, Ma Wenhui, Wei Kuixian, et al. Removing boron from metallurgical grade silicon by vacuum oxidation refining[C]. Proceedings of the 8<sup>th</sup> Vacuum Metallurgy and Surface Engineering Conference. Shengyang, 2007 :51-55) 采用  $Ar-O_2$  等离子体,在 2286 ~ 2320K 范围内精炼 10min 后,硅中的硼含量由 40ppmw 降到 2ppmw。日本专利 JP4-228414 采用混合气体为氩气或添加氢的氩气,其中含有水蒸气,还含有二氧化硅粉末的等离子体,照射熔化硅的表面,从而促进硼的氧化。以上工艺均采用了等离子体,其设备要求高,工业硅的熔化区间狭窄,吹入氧化性气体利用率低,耗电量大,处理时间长,生产成本低。

[0006] 硅系合金能大大降低硅中杂质分凝系数,近几年成为冶炼法提纯多晶硅的研究热点。Kazuki Morita 等人 (3、T. Yoshikawa and K. Morita, Removal of B from Si by solidification refining with Si-Al metals[J], Metall. Mater. Trans., 2005, 36B : 731-736.) 对硅铝合金除硼进行了深入系统的研究,利用温度梯度区熔法得到了硼在不同温度下的分离系数,硼在固体 Si 与 Si-Al 合金熔体之间的分离系数比固体 Si 与液相 Si 之间的分离系数要小很多,并且随着温度的降低(要高于 Si-Al 合金的熔点),分离系数会越

来越小,最终硅中杂质硼去除率可达到98%以上。美国专利US2010/0254879A1提到了一种从Si-Al合金熔体中通入Cl<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>气体,硼可以从30ppmw降低到0.1ppmw。以Al为溶剂金属提纯硅虽然除杂的效果很明显,并且自身成本低廉,但是Al与Si间的亲和力较大,而且密度相近,从而增大了高纯硅从Si-Al合金中剥离出来的难度,所以一般要利用多次酸洗的方式才能将其去除,而这在一定程度上增加了成本。

[0007] 目前,造渣法是低成本除硅中硼杂质最有效方法。美国专利US5788945公开一种向融硅中连续不断地加入60%CaO~40%SiO<sub>2</sub>造渣剂的方法,渣处理是通过渣和硅在一个容器中对流,或通过二个或二个以上容器来实现融渣和融硅的对流,原料硅中的硼含量可从40ppmw降至1ppmw。美国专利US2008/0241045A1采用造渣剂为SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,温度在1600℃下,硅中硼降低到0.16ppmw,其中造渣剂可循环利用。

[0008] 造渣法研究历史悠久,目前在工业上的应用仍存在以下问题:首先,硼的去除效果仍难达到太阳能级多晶硅的要求。其次,造渣过程中造渣剂的用量相对过高,限制了大规模生产,对硅也会产生一定污染。

[0009] 湿法冶金路线提纯冶金级硅是通过浸出剂(一般是酸)对被粉碎至一定粒径的硅粉进行浸出的过程。中国专利200610170726.5公开了一种金属硅经硝酸、盐酸和氢氟酸与双氧水溶液的酸洗方法,得到的硅的纯度大于99.97%。中国专利200810011266.0采用了一种用酸、碱等化学手段提纯硅的方法,先将工业硅破碎到合适的程度,用氢氧化钠溶液浸泡,然后分别再用盐酸、王水和氢氟酸酸浸,得到纯度为99.99%的硅。以上工艺可以在常温下进行,运行成本低,设备简单、处理量大,缺点是只能通过和别的冶金法结合才能生产出合格的太阳能级硅材料,特别是对硼、磷等非金属杂质基本上没有去除效果。

## 发明内容

[0010] 本发明的目的在于针对现有技术中金属硅除硼方法中存在的问题,提供一种操作简便、环境污染小、生产成本低的金属硅的造渣酸洗除硼方法。

[0011] 所述金属硅的造渣酸洗除硼方法包括以下步骤:

[0012] 1) 将造渣剂预熔并装入加料仓中,将金属硅料装入熔炼坩埚中,抽真空至200~600Pa后充氩气至9000~11000Pa;

[0013] 2) 加热融化金属硅料,将步骤1)预熔的造渣剂加入融化后的液态金属硅料中,升温至1600~1800℃,再通入氩气,反应后将液态金属硅料倒入模具中,冷却即得硅锭;

[0014] 3) 将所得硅锭破碎、研磨,过筛得到60~100目的硅粉,所得硅粉用乙醇浸泡去油,再用水清洗干净;

[0015] 4) 将步骤3)所得硅粉依次用盐酸溶液、硫酸和硝酸混合液、氢氟酸混合液、盐酸溶液浸泡洗涤至少1次,酸洗后的硅粉用清水冲洗干净,即得除硼后的金属硅。

[0016] 在步骤1)中,所述造渣剂可为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>造渣剂等,所述Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>造渣剂的组成按质量百分比可为:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为10%~30%,MnO为5%~10%,CaF<sub>2</sub>为5%~15%,余为SiO<sub>2</sub>;所述金属硅料与造渣剂的质量比可为1:(0.05~1);所述熔炼炉可采用多用真空熔炼铸锭炉;所述金属硅料可为块状金属硅料或粉状金属硅料。

[0017] 在步骤2)中,所述通入氩气的速率可为1.5~5L/min,所述反应的时间可为2~

5h。

[0018] 在步骤 4) 中,所述浸泡洗涤的温度可为 50 ~ 60℃;所述盐酸溶液质量浓度可为 20% ~ 40%,盐酸溶液浸泡洗涤的时间可为 5 ~ 8h;所述硫酸和硝酸混合液中两者的体积比可为 1 : 1,硫酸和硝酸混合液浸泡洗涤的时间可为 10 ~ 12h;氢氟酸混合液的配方可为:按质量比,氢氟酸为 10% ~ 40%,表面活性剂  $\alpha$ -烯烴磺酸钠 (AOS) 或直链烷基苯磺酸钠 (LAS) 为 2% ~ 5%,过氧化氢为 4% ~ 8%,过硫酸铵为 5% ~ 10%,氢氟酸混合液浸泡洗涤的时间为 16 ~ 18h。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0020] 1) 根据相图理论,硼氧化产物  $BO_{1.5}$  容易与 MnO 结合,这意味着  $Al_2O_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 这个渣系在硼有很强的氧化作用,同时具有强的吸收作用,对硅中硼去除效果非常显著。

[0021] 2) 氢氟酸具有弱酸以及强络合双重作用,可以腐蚀硅,在硅表面产生微小孔洞结构,同时氟离子在酸性条件下可与硼酸形成配合物离子  $BF_4^-$ ,将杂质从硅表面吸附溶解出来。在外加表面活性剂可以降低硅粉表面活化能的情况下,硅粉内部的杂质元素,特别是硼,从硅粉内部向表面迁移,而过氧化氢与过硫酸铵氧化硼,导致硼的含量进一步降低。

[0022] 3) 本发明除硼效率高,可高达 96% 以上。将金属硅中的硼含量从 8ppmw 降低到 0.3ppmw 以下,满足太阳能级多晶硅的要求。

## 具体实施方式

[0023] 实施例 1

[0024] 1) 将 2.5kg 的造渣剂  $Al_2O_3$  (20% wt)-MnO (5% wt)-SiO<sub>2</sub> (70% wt)-CaF<sub>2</sub> (5% wt) 进行预熔,所得矿渣等量装入加料装置中的加料仓。

[0025] 2) 将 50kg 金属硅块装入熔炼坩埚中,开启机械泵,抽真空至 500Pa 时,闭合真空阀,关闭机械泵,充氩气至 10000Pa。

[0026] 3) 启动中频加热将硅料融化,待硅料完全融化后,旋转加料仓,向硅液中加入预熔过的造渣剂,利用双比色-红外测温仪使反应温度控制在 1700℃。

[0027] 4) 将通气棒降至硅液表面预热 10min,然后缓缓插入距坩埚底部 10mm 处,开始通气搅拌,控制气体流量为 3L/min,通气 3h 后,再将熔炼坩埚中的上层硅液全部倒入承接石墨坩埚模具中,降低温度到 800℃,保温 1h,随后冷却,取出硅锭。

[0028] 5) 将步骤 4) 所得硅锭破碎、研磨,过筛得到 60 ~ 100 目的硅粉,硅粉通过乙醇浸泡进行去油处理,用去离子水冲水干净。

[0029] 6) 将步骤 5) 处理后的硅粉加入到 20% 浓度的盐酸溶液中,在磁力搅拌的条件下,液固比为 1 : 3,温度为 50 ~ 60℃ 溶液中浸泡 8h,用去离子水冲洗 3 次。

[0030] 7) 将步骤 6) 酸洗后的硅粉加入体积比 1 : 1 浓硫酸与浓硝酸的混合液中,在磁力搅拌的条件下,液固比为 1 : 3,温度为 50 ~ 60℃ 溶液中浸泡 12h,用去离子水冲洗 5 次。

[0031] 8) 将步骤 7) 酸洗后的硅粉加入 40% 浓度的氢氟酸、5% 浓度的表面活性剂  $\alpha$ -烯烴磺酸钠 (AOS) 或直链烷基苯磺酸钠 (LAS)、5% 浓度的过氧化氢和 10% 浓度的过硫酸铵的混合液中,在磁力搅拌的条件下,液固比为 1 : 3,温度为 50 ~ 60℃ 溶液中浸泡 18h,用去离子水冲洗 5 次。

[0032] 9) 将步骤8) 处理后的硅粉加入到40%浓度的盐酸溶液中,在磁力搅拌的条件下,液固比为1:3,温度为50~60℃溶液中浸泡5h,用去离子水冲洗多次,直至水的pH值为6,烘干,即得去除硼的硅料。

[0033] 通过等离子电感耦合质谱仪(ICP-MS)测得硅中的硼含量仅为0.21ppmw。

[0034] 实施例2

[0035] 工艺流程同实施例1。造渣剂为5kg的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (20% wt)- $\text{MnO}$ (10% wt)- $\text{SiO}_2$ (65% wt)- $\text{CaF}_2$ (5% wt)。造渣剂与硅料的重量比为1:10(渣硅比为0.1)。待硅料完全融化后,旋转加料仓,向硅液中加入预熔过的造渣剂,利用双比色-红外测温仪使反应温度控制在1700℃。将通气棒降至硅液表面预热10min,然后缓缓插入距坩埚底部20mm处,控制气体流量为3L/min,通气4h后,再将熔炼坩埚中的上层硅液全部倒入承接石墨坩埚模具中,降低温度到800℃,保温1h,随后冷却,取出硅锭。硅锭硅锭破碎、研磨,过筛得到60~100目的硅粉,硅粉通过乙醇浸泡进行去油处理,用去离子水冲水干净。

[0036] 酸洗过程与实施例1相同。

[0037] 通过等离子电感耦合质谱仪(ICP-MS)测得硅中的硼含量为0.18ppmw。

[0038] 实施例3

[0039] 工艺流程同实施例1。造渣剂为7.5kg的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30% wt)- $\text{MnO}$ (5% wt)- $\text{SiO}_2$ (55% wt)- $\text{CaF}_2$ (10% wt)。造渣剂与硅料的重量比为1:5(渣硅比为0.2)。待硅料完全融化后,旋转加料仓,向硅液中加入预熔过的造渣剂,利用双比色-红外测温仪使反应温度控制在1600℃。将通气棒降至硅液表面预热10min,然后缓缓插入距坩埚底部20mm处,控制气体流量为2L/min,通气3h后,再将熔炼坩埚中的上层硅液全部倒入承接石墨坩埚模具中,降低温度到800℃,保温1h,随后冷却,取出硅锭。硅锭硅锭破碎、研磨,过筛得到60~100目的硅粉,硅粉通过乙醇浸泡进行去油处理,用去离子水冲水干净。

[0040] 酸洗过程同实施例1。通过等离子电感耦合质谱仪(ICP-MS)测得硅中的硼含量为0.17ppmw。

[0041] 实施例4

[0042] 工艺过程同实施例1。造渣剂为10kg的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (10% wt)- $\text{MnO}$ (10% wt)- $\text{SiO}_2$ (70% wt)- $\text{CaF}_2$ (10% wt)。造渣剂与硅料的重量比为3:10(渣硅比为0.3)。待硅料完全融化后,旋转加料仓,向硅液中加入预熔过的造渣剂,利用双比色-红外测温仪使反应温度控制在1800℃。将通气棒降至硅液表面预热10min,然后缓缓插入距坩埚底部10mm处,控制气体流量为5L/min,通气4h后,再将熔炼坩埚中的上层硅液全部倒入承接石墨坩埚模具中,降低温度到800℃,保温1h,随后冷却,取出硅锭。硅锭硅锭破碎、研磨,过筛得到60~100目的硅粉,硅粉通过乙醇浸泡进行去油处理,用去离子水冲水干净。

[0043] 酸洗过程同实施例1。通过等离子电感耦合质谱仪(ICP-MS)测得硅中的硼含量为0.14ppmw。

[0044] 实施例5

[0045] 工艺过程同实施例1。造渣剂为15kg的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (30% wt)- $\text{MnO}$ (10% wt)- $\text{SiO}_2$ (45% wt)- $\text{CaF}_2$ (15% wt)。造渣剂与硅料的重量比为1:2(渣硅比为0.5)。待硅料完全融化后,旋转加料仓,向硅液中加入预熔过的造渣剂,利用双比色-红外测温仪使反应温度控制在1600℃。将通气棒降至硅液表面预热10min,然后缓缓插入距坩埚底部10mm处,控制气体流

量为 2L/min, 通气 2h 后, 再将熔炼坩埚中的上层硅液全部倒入承接石墨坩埚模具中, 降低温度到 800°C, 保温 1h, 随后冷却, 取出硅锭。硅锭破碎、研磨, 过筛得到 60 ~ 100 目的硅粉, 硅粉通过乙醇浸泡进行去油处理, 用去离子水冲水干净。

[0046] 酸洗过程同实施例 1。通过等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的硼含量为 0.14ppmw。

[0047] 实施例 6

[0048] 工艺过程同实施例 1。造渣剂为 25kg 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% wt) -  $\text{MnO}$  (5% wt) -  $\text{SiO}_2$  (70% wt) -  $\text{CaF}_2$  (15% wt)。造渣剂与硅料的重量比为 1 : 1 (渣硅比为 1)。待硅料完全融化后, 旋转加料仓, 向硅液中加入预熔过的造渣剂, 利用双比色 - 红外测温仪使反应温度控制在 1800°C。将通气棒降至硅液表面预热 10min, 然后缓缓插入距坩埚底部 20mm 处, 控制气体流量为 5L/min, 通气 5h 后, 再将熔炼坩埚中的上层硅液全部倒入承接石墨坩埚模具中, 降低温度到 800°C, 保温 1h, 随后冷却, 取出硅锭。硅锭破碎、研磨, 过筛得到 60 ~ 100 目的硅粉, 硅粉通过乙醇浸泡进行去油处理, 用去离子水冲水干净。

[0049] 酸洗过程同实施例 1。通过等离子电感耦合质谱仪 (ICP-MS) 测得硅中的硼含量为 0.11ppmw。