Journal of Siberian Federal University. Chemistry 4 (2009 2) 307-314
~ ~ ~

УДК 666.192.2

Исследование и разработка технологических режимов изготовления кварцевых тиглей для плавления кремния

А.Ф. Шиманский[а], О.И. Подкопаев[б], М.Н. Васильева[а], Н.С. Симонова[а], К.Н. Фомина[а]*, Г.М. Зеер[а]

[а] Сибирский федеральный университет, Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

[б] ФГУП «Германий», Россия 660027, Красноярск, Транспортный проезд, 1 [1]

Received 16.11.2009, received in revised form 7.12.2009, accepted 15.12.2009

На основании результатов исследования процессов синтеза и спекания порошка оксида кремния разработаны технологические режимы изготовления тиглей для плавления кремния путем нанесения методом шликерного литья слоя высокочистого синтетического кремнезема на основу из плавленого кварца.

Ключевые слова: тигель, кварцевая керамика, золь–гель–процесс, оксид кремния, шликерное литье.

Введение

В производстве кремния электронного и «солнечного» качества применяются кварцевые тигли, которые изготавливают преимущественно двумя способами. Первый способ заключается в электротермическом наплавлении кварцевой крупки из природного сырья – жильного кварца или горного хрусталя. При этом тонко измельченная крупка из природного кварца помещается в формообразователь, имеющий вид стакана, который вращается вокруг вертикальной оси. Ножом из твердого материала с заданной геометрией формируется внутренняя поверхность тигля. При этом крупка не осыпается вследствие действия центробежной силы. Далее с помощью графитовых электродов зажигается и поддерживается в стационарном режиме электрическая дуга, индуцирующая энергию для сплавления крупки. Основными проблемами электротермического наплавления являются дефицитность и высокая стоимость чистого природного кварца, а также трудоемкость его доочистки, которая осуществляется многократным чередованием химической обработки и магнитной сепарации.

Второй способ, получивший распространение в последнее время при изготовлении тиглей из плавленого кварца, предназначенных для получения мультикремния, основан на использовании керамической технологии. Главный недостаток данного способа – относительно низкая чистота исходного сырья.

* Corresponding author E-mail address: fominakn@mail.ru
1 © Siberian Federal University. All rights reserved

Ранее [1] нами показано, что минимальное содержание примесей в материале тиглей наиболее эффективно и экономично может быть достигнуто за счет использования синтетического оксида кремния. Для синтеза высокочистого кварцевого порошка предлагается смесь хлоридов – тетрахлорида кремния $SiCl_4$ и трихлорсилана $SiHCl_3$, являющаяся побочным продуктом производства поликристаллического кремния и обладающая в связи с этим полупроводниковой чистотой. Необходимо также отметить, что производство кремния базируется на переработке трихлорсилана; соответственно $SiCl_4$, образующийся в процессе водородного восстановления, нуждается в утилизации или конверсии в $SiHCl_3$. Таким образом, предлагаемый нами подход, наряду с проблемой дефицитности высокочистого сырья, позволяет утилизировать токсичные отходы кремниевого производства и повышает технико-экономические показатели технологического процесса.

Методика эксперимента

При проведении исследования процессов синтеза и спекания порошка оксида кремния применяли оборудование Центра коллективного пользования «Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья» Сибирского федерального университета. Съемку дифрактограмм осуществляли на рентгеновском дифрактометре XRD–6000 фирмы Shimadzu. Дилатометрический анализ проводили на дилатометре DIL 402C. Содержание примесных элементов в материале тиглей определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой X Series 2.

Морфологию порошков и микроструктуру спеченных изделий исследовали методами электронной (JSM–6490LV) и световой микроскопии (Stemi 2000–C).

Для подготовки керамической массы к формованию применяли дробилку ЩД 6, шаровую мельницу 40МЛ, сушильный шкаф SNOL 58/350, лабораторные весы SPU 202, ситовой анализатор ACB 300.

Твердофазное спекание керамических изделий проводили в печи SNOL–30/1300.

Результаты и обсуждение

Повышенные требования к чистоте и механическим характеристикам тиглей для плавления кремния обусловили выбор шликерного литья для их формования [2, 3]. Высокочистый оксид кремния, предназначенный для приготовления шликера, синтезировали золь–гель–методом с использованием смеси хлоридов $SiCl_4$+$SiHCl_3$ и деионизованной воды. Протекающие реакции гидролиза можно представить в следующем виде:

$$SiCl_4 + 4H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4 + 4HCl,$$

$$SiHCl_3 + 4H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4 + 3HCl + H_2\uparrow.$$

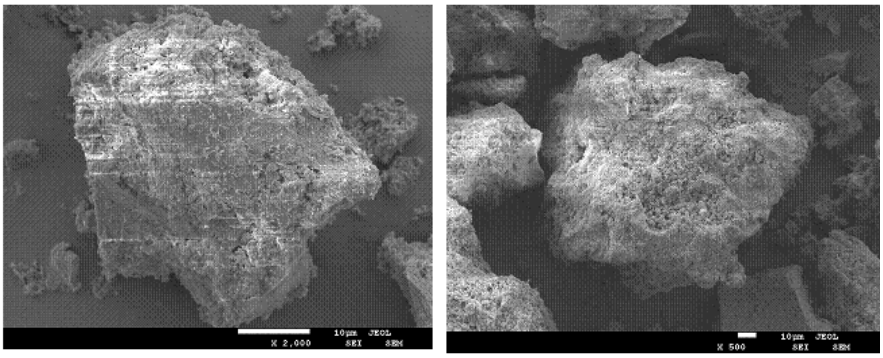
Установлено, что наиболее эффективно гидролиз и образование геля кремниевой кислоты протекают при соотношении объемов воды и смеси $SiHCl_3$+$SiCl_4$, равном 6:1.

После титрования свежеосажденный гель отфильтровывали. Полученный фильтрат промывали деионизованной водой до нейтральной реакции. Следующей стадией являлась сушка геля. Сушку производили при температуре 200 °C, затем проводили отжиг при температуре 1150 °C, достаточной для полного удаления влаги [1].

Синтезированный таким образом порошок SiO_2 удовлетворяет требованиям по чистоте, предъявляемым к материалу тигля в производстве полупроводникового кремния. Химический состав синтетического оксида кремния приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав синтетического оксида кремния, 10^{-4} масс. %

Al	Cu	Ni	Cd	Cr	Fe	Mn	Pb	Na	SiO_2
≤3	≤0,3	≤0,3	≤0,02	≤0,5	≤3,0	≤0,1	≤0,04	≤1,0	остальное



а *б*

а – скорость титрования 100 см³/мин; *б* - скорость титрования 150 см³/мин

Рис. 1. Частицы среднего размера в порошках синтетического оксида кремния

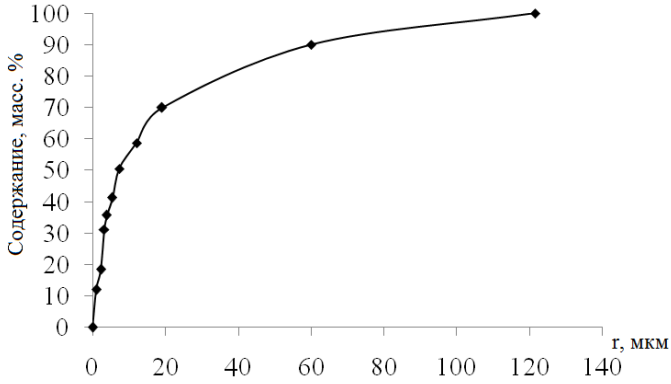


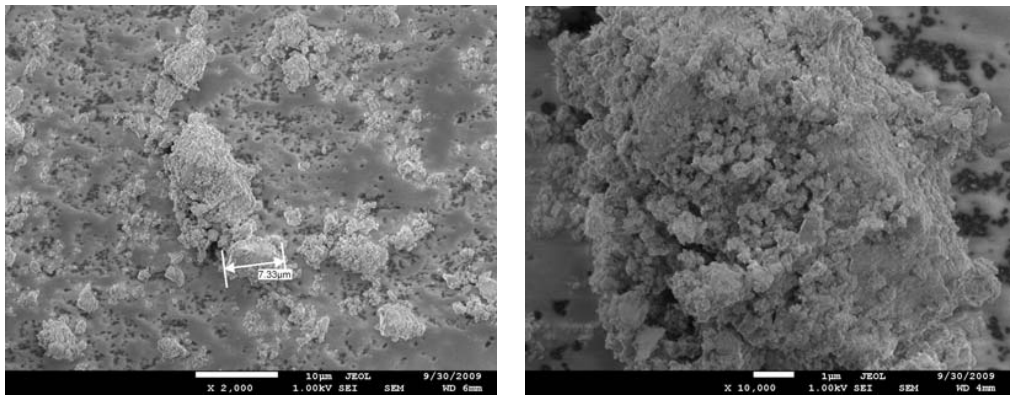
Рис. 2. Распределение частиц по размерам в порошке синтетического оксида кремния

Как следует из табл. 1, суммарное содержание изучаемых примесей не превышает $5{,}5\times10^{-4}$ масс. %.

Выявлено, что размер частиц SiO_2 в порошке зависит от скорости титрования. При увеличении скорости титрования размер частиц возрастает (рис. 1).

Для получения высокодисперсных порошков, необходимых для приготовления шликера с высокими литейными характеристиками, скорость титрования снижали до 50 см³/мин. Дальнейшее уменьшение нецелесообразно с точки зрения производительности процесса.

Распределение частиц по размерам в синтетическом порошке, полученном при скорости титрования, равной 50 см³/мин, представлено на рис. 2.



а *б*

а – ×2 000; *б* –×10 000

Рис. 3. Микрофотографии, демонстрирующие наличие агломератов в синтетическом SiO_2

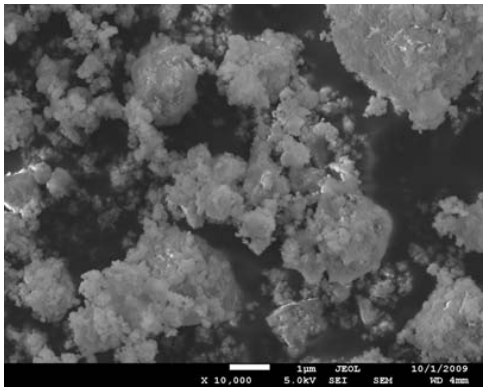


Рис. 4. Микрофотография синтетического SiO_2 после механического измельчения

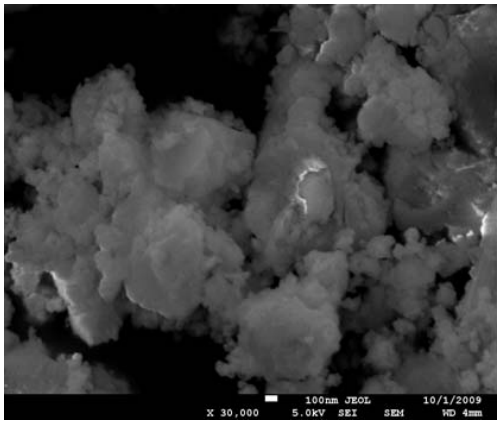


Рис. 5. Наноразмерные частицы в синтетическом порошке оксида кремния

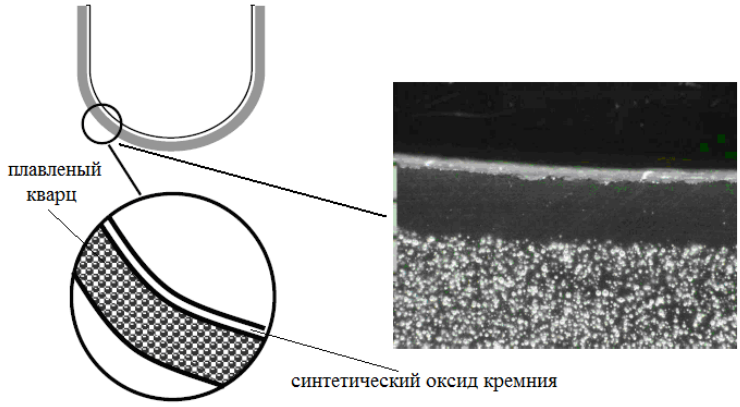


Рис. 6. Схема двухслойного тигля для плавления кремния

Из полученных данных следует, что в составе порошка преобладают частицы с размером от 1 до 12 мкм. Их содержание достигает 50 масс. %. Доля частиц размером < 1 мкм равна 12 масс. %. Выявлено, что частицы синтетического оксида кремния в значительной степени агломерированы (рис. 3).

Размеры агломератов достигают 100 мкм. В связи с этим завершающим этапом получения синтетического сырья являлось механическое измельчение с целью их разрушения. Микрофотография порошка SiO_2, подвергнутого обработке в планетарной мельнице в течение 5 мин при соотношении масс загрузки и шаров, равном 1:6, представлена на рис. 4.

Средний размер частиц после механического измельчения составляет 3÷5 мкм. Следует отметить, что часть порошинок имеет нанометрические размеры (рис. 5).

Присутствие наночастиц способствует более плотной упаковке порошинок в ходе формирования изделия из шликера [4].

Нами предложен новый способ изготовления тиглей для плавления кремния методом шликерного литья на основе синтезированного оксида кремния [5]. Суть его состоит в том, что на внутреннюю поверхность отливки из плавленого кварца наносится слой высокочистого синтетического SiO_2, который впоследствии контактирует с расплавом кремния.

Таким образом, формируется двухслойная система, как показано на рис. 6.

Для получения шликера на основе синтетического сырья нами предложен двухстадийный метод с применением суспендирования [5]. Концентрация твердой фазы в шликере составляла 65 масс. %, вязкость была $7{,}4\times10^{-3}$ Па·с, плотность – $1{,}85\times10^{3}$ кг/м^3. Стабилизацию шликера осуществляли перемешиванием в течение 20 ч. Для приготовления шликера на основе плавленого кварца использовали методику, предложенную Ю.Е. Пивинским [2, 3].

Литье изделий осуществляли в гипсовые формы с внутренним диаметром от 80 до 270 мм. Плотность отливок достигала ~ 1,9 г/см^3, при пористости не более 10 %. Полученные полуфабрикаты изделий подвергали отжигу при температуре от 1100 до 1250 °С. Эксперименты при более низких температурах не проводили, поскольку обнаружено, что выдержка в течение 48 ч при температуре 1050 °С не приводит к уплотнению. Повышение температуры выше 1250 °С невозможно, так как это ведет к появлению кристаллических фаз (рис. 7), наличие которых крайне нежела-

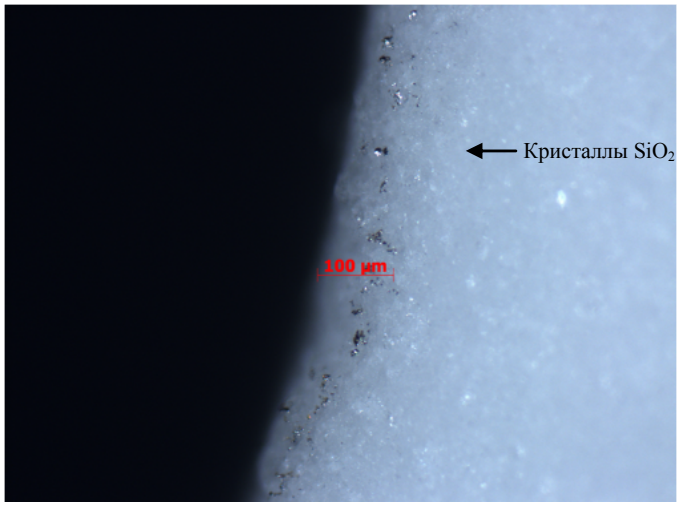


Рис. 7. Кристаллы кристобалита во внутреннем слое тигля, ×150

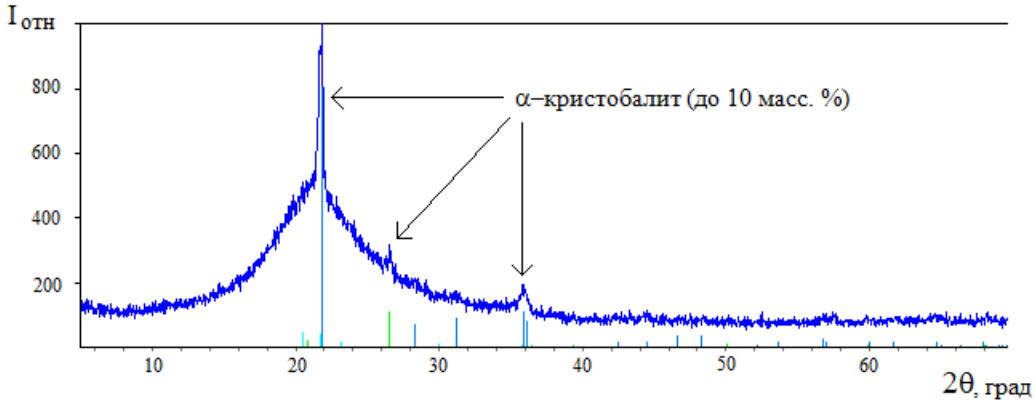
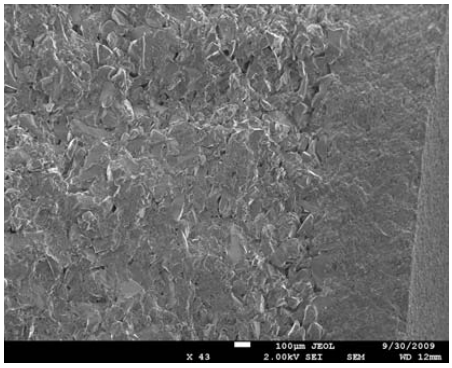
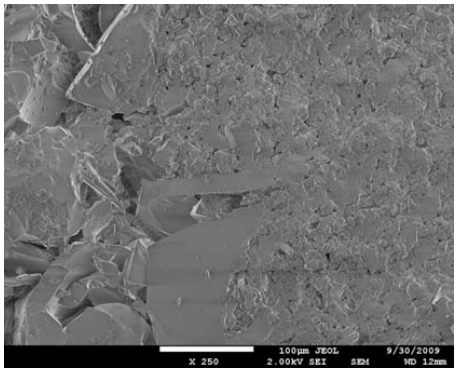


Рис. 8. Дифрактограмма керамического образца, спеченного при температуре 1250 °С



а



б

а – ×43; *б* – ×250

Рис. 9. Микрофотография границы раздела слоев высокочистого синтетического и плавленого кварца

тельно, поскольку при охлаждении высокотемпературный α-кристобалит переходит в β-форму. Фазовое превращение сопровождается изменением объема и вызывает разрушение изделия [6, 7].

По данным РФА также установлено наличие кристобалита в образцах, отожженных при температуре 1250 °С, в количестве до 10 масс. % (рис. 8).

С использованием предложенных технологических режимов формования и обжига изготовлены экспериментальные образцы тиглей для плавления кремния. На рис. 9 представлена топография излома полученных изделий в области границы раздела слоев высокочистого синтетического и плавленого кварца.

Из приведенных фотографий следует, что частицы синтетического SiO_2 заполняют неровности на поверхности плавленого кварца, при этом наблюдается срастание зерен в зоне контакта, обеспечивающее хорошую совместимость слоев комбинированного изделия. О термомеханической совместимости слоев из синтетического и плавленого кварца свидетельствуют данные дилатометрических исследований, согласно которым значения их коэффициентов термического расширения совпадают и составляют $1{,}1\times10^{-6}$ K^{-1} в интервале температур от комнатной до 900 °С.

В экспериментальных тиглях было проведено плавление кремния. В течение изотермической выдержки при температуре 1150 °С продолжительностью 1 ч тигли сохраняли герметичность, что свидетельствует о возможности их использования в качестве контейнера для расплава кремния.

Заключение

Производство комбинированных кварцевых тиглей для плавления кремния с минимальным содержанием примесей во внутреннем слое может быть реализовано по керамической технологии с использованием в качестве исходного сырья высокочистого синтетического оксида кремния.

Список литературы

1. Савченко Н.С., Подкопаев О.И., Васильева М.Н., Шиманский А.Ф. Золь-гель синтез кремнезема и изготовление на его основе тиглей для плавления кремния // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – №1. – С. 30-34.
2. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. - СПб.: Стройиздат, 2003. - 544 с.
3. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика. – М.: Металлургия, 1974. – 264 с.
4. Пивинский Ю.Е. Нанодисперсный кремнезем и некоторые аспекты нанотехнологии в области силикатного материаловедения. Часть 3 // Новые огнеупоры.– 2008.– Т.1.– С. 32–43.
5. Пат. 2333900 Российская Федерация, МПК C 04 B 35/14. Способ получения кварцевых тиглей/ Шиманский А.Ф., Пивинский Ю.Е., Савченко Н.С., Подкопаев О.И. – № 2006142548/03; заявл. 30.11.06; опубл. 20.09.08, Бюл. № 26.
6. Суздальцев Е.И., Харитонов Д.В. Состояние и перспективы формования заготовок из водных шликеров неорганических материалов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – № 12. – С. 4–7.
7. Кондратенко В.А. Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства.– М.: Композит, 2005. – 512 с.

Research and Development of Technological Conditions of Quartz Crucibles Manufacturing for Silicon Melting

Alexander F. Shimansky[a], Oleg I. Podkopaev[b], Mariya N. Vasilyeva[a], Natalya S. Simonova[a], Kseniya N. Fomina[a] and Galina M. Zeer[a]

[a] *Siberian Federal University, 79 Svobodny., Krasnoyarsk, 660041 Russia*

[b] *FSUE «Germanium», 1 Transport, Krasnoyarsk , 660027 Russia*

On the base of researching a process of synthesis and sintering silicon oxide powder, technological conditions of producing crucibles for silicon melting were developed. Ceramic crucibles were obtained by slip casting method. They consist of two layers: outside layer – from fused quartz, inside – from high-clean synthetic silica.

Keywords: crucible, quartz ceramics, sol-gel process, oxide of silicon, slip casting.