

造渣劑對冶金級矽提純影響之研究

陳怡宏、廖芳俊

E-mail: 321892@mail.dyu.edu.tw

摘要

鑑於太陽能光電池產業的蓬勃成長，故對太陽能電池級(Solar Cell Grade)之6 N多晶矽原料的需求持續增加。雖然藉西門子製程(化學提純)方式所生產之多晶矽品質可達9 N以上純度，惟其製造成本過高，且於製造過程中所產生之反應廢棄物具有毒性，將對環境造成嚴重的傷害及影響未來的使用性。本研究目的主要在探討造渣劑的種類及添加量，對冶金級矽粉中雜質元素提純的影響進行分析。實驗原料選用冶金級矽，造渣劑選用氧化鈣、氟化鈣、二氧化矽粉末。首先使用單一造渣劑，通過不同添加量的變化來觀察造渣劑的添加與雜質成份的變化，然後進行不同種造渣劑相互混合，通過混合比例上的變化來分析造渣劑與雜質去除的影響。實驗結果顯示，單一造渣劑的使用對鐵、鋁、硼雜質的去除皆有效果。但是在氧化鈣與氟化鈣，添加量在1 wt.%以上時，則會有雜質汙染的情況發生；此現象在二氧化矽中並不存在。在單一造渣劑實驗中，氧化鈣在0.5~1.0 wt.%時有最佳的數據，鐵含量可達60 ppm.以下。對除硼而言，則以石墨坩堝使用氧化鈣或二氧化矽皆有不錯的效果，硼含量可低至1 ppm.，其中尤以使用二氧化矽時可避免鈣元素與雜質的汙染為最佳。若以混合造渣劑而言，以氧化鈣與二氧化矽等比例混合則是會有最佳提純數據；藉由混合比例的改變，可發現二氧化矽對鋁元素的去除較為有效，而對於鐵元素的去除，則是以使用氧化鈣的較果較佳。關鍵字：冶金級矽，造渣劑，純化。

關鍵詞：冶金級矽 造渣劑 純化

目錄

目錄 封面內頁 簽名頁 授權書關鍵字.....iii 授權書.....vii 圖目錄.....xi 表目錄.....xvi 第一章 緒論.....1 第二章 文獻回顧.....2 2.1 矽純化簡介.....2 2.1.1 矽資源及提煉.....2 2.2 多晶矽應用領域.....3 2.3 矽純化製程.....4 2.3.1 西門子法(Siemens Process).....4 2.3.2 流化床法.....5 2.3.3 矽烷熱分解法.....6 2.3.4 物理冶金法.....6 2.4 定向凝固.....8 2.5 造渣原理.....10 2.5.1 矽造渣純化.....10 2.6 酸洗原理.....18 2.6.1 酸洗效果分析.....18 第三章 實驗方法.....20 3.1 實驗材料.....20 3.2 實驗規劃.....20 3.3 實驗步驟.....21 3.4 造渣劑的選擇.....22 3.4.1 造渣劑的添加.....22 3.5 實驗器具與設備.....23 3.5.1 熔煉坩堝.....23 3.5.2 熔煉狀態.....24 3.6 試件取樣.....26 3.6.1 消化、取樣與分析.....27 3.7 感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES).....28 第四章 實驗結果分析與討論.....31 4.1 實驗用粉狀矽料之ICP成份分析.....31 4.2 使用氧化鋁坩堝進行單一造渣劑(FLUX)添加效果分析.....32 4.2.1 氧化鋁坩堝添加氧化鈣(CaO)造渣劑.....33 4.2.2 氧化鋁坩堝添加二氧化矽(SiO ₂)造渣劑.....36 4.2.3 氧化鋁坩堝添加氟化鈣(CaF ₂)造渣劑.....39 4.3 使用氧化鋁坩堝進行1:1混合造渣劑添加效果分析.....42 4.3.1 氧化鋁坩堝添加等比例氧化鈣與二氧化矽混合造渣劑.....43 4.3.2 氧化鋁坩堝添加等比例氧化鈣與氟化鈣混合造渣劑.....45 4.3.3 氧化鋁坩堝添加等比例二氧化矽與氟化鈣混合造渣劑.....48 4.4 使用氧化鋁坩堝行不等混合比例造渣劑添加效果分析.....51 4.4.1 氧化鋁坩堝添加不同混合比例之氧化鈣與二氧化矽造渣劑.....52 4.4.2 氧化鋁坩堝添加不同混合比例之氧化鈣與氟化鈣造渣劑.....56 4.4.3 氧化鋁坩堝添加不同混合比例之二氧化矽與氟化鈣造渣劑.....60 4.5 以石墨坩堝為載具、未添加造渣劑之熔融矽錠效果分析.....64 4.6 使用石墨坩堝進行單一造渣劑(FLUX)添加效果分析.....65 4.6.1 石墨坩堝添加氧化鈣(CaO)造渣劑.....66 4.6.2 石墨坩堝添加二氧化矽(SiO ₂)造渣劑.....68 4.6.3 石墨坩堝添加氟化鈣(CaF ₂)造渣劑.....70 4.7 使用石墨坩堝進行1:1等比例之混合造渣劑添加效果分析.....73 4.7.1 石墨坩堝添加等比例氧化鈣與二氧化矽之混合造渣劑.....73 4.7.2 石墨坩堝添加等比例氧化鈣與氟化鈣之混合造渣劑.....76 4.7.3 石墨坩堝添加等比例二氧化矽與氟化鈣之混合造渣劑.....79 4.8 使用石墨坩堝行不等混合比例造渣劑添加效果分析.....81 4.8.1 石墨坩堝添加不等混合比例之氧化鈣與二氧化矽造渣劑.....81 4.8.2 石墨坩堝添加不同混合比例之氧化鈣與氟化鈣造渣劑.....84 4.8.3 石墨坩堝添加不同混合比例之二氧化矽與氟化鈣造渣劑.....87 第五章 結論.....92 參考文獻.....95
--

參考文獻

- 參考文獻 [1] 維基百科, <http://zh.wikipedia.org/zh-tw/>。
[2] 王旭昇, “太陽能光電產業二”, 台灣工業銀行, 2007年。
[3] 鐘起東, “台肥季刊”, 第四十九卷第二期, 2008年6月。
[4] 新餘日報, 2008年11月1日。
[5] J.Dietl, Hydrometallurgical Purification of Metallurgical Grade silicon, “Solar Cells”, 1983年。
[6] 黃瑩瑩, 郭輝, 黃建明, 沈樹群, 精煉法提純冶金級矽至太陽能級矽的研究發展, 動能材料”, 2007年第9期。

- [7] 吳雅萍, 張劍, 高學鵬, 李廷舉, 多晶矽的真空感應熔煉與定向凝固研究, “特種鑄造及有色合金”, 2006年第12期。
- [8] 蘇英源, 郭金國, “冶金學”, 全華科技圖書有限公司, 2001年。
- [9] 李志超, 張宇鵬, 冶金級矽與太陽能級矽的生產, “工業加熱”, 第三十八卷, 2009年, 第5期。
- [10] Ji-Jun Mu等人, Boron removal from metallurgical grade silicon by oxidizing refining, “ScienceDirect”, 2009年。
- [11] 馬文會, 冶金法制被太陽能級多晶矽技術發展動態, “應用科技”, 2009年1月。
- [12] K. Morita, T. Miki, Thermodynamics of solar-grade – silicon refining, “Intermetallics”, 2003年。
- [13] 羅綺雯, 陳紅雨, 唐明成, 冶金法提純太陽能級矽材料的研究進展, “中國有色金屬”, 2008年第1期。
- [14] Ryouji Noguchi, Thermodynamics of Boron in a Silicon Melt, “Metallurgical and Materials Transactions”, 1994年25期。
- [15] 鄭淞生, 陳朝, 羅學濤, 多晶矽除磷的研究進展, “材料導報”, 2009年19期。
- [16] B.N. Mukashev, Kh.A.Abdullin, M.F.Tamendarov, B.A.Beketov M.R. Page, D.M.Kline, A metallurgical route to produce upgraded silicon and monosilane, “Solar Energy Materials & Solar Cells”, 2009。
- [17] 馬曉東, 張劍, 吳亞萍, 李庭舉, 超聲場濕法提純冶金級矽的研究, “動能材料”, 2008年第7期。
- [18] 理筱龍、鄭維中, 感應偶合電漿放光光譜儀(ICP-OES)檢測都蘭地下水之研究, “黃埔學報”, 2005年第48期。
- [19] 李珠, 感應偶合電漿質譜儀在材料分析的應用, “工業材料雜誌”, 2003年第201期。