

The influence of fluxes to metallurgical grade silicon refining

陳怡宏、廖芳俊

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

ABSTRACT

According to the highly develop of the solar cell industries. In the meantime, the 6N material demand for solar cell is increasing rapidly and most urgent. Although the major production manufactories (Siemens process) have show their intentions to expand factory to increase the production rate for solar cell silicon. But the total productivity still isn't enough to practical requirement. And not only the manufacturing cost of this chemistry process is so higher, but the reaction wastes during the processes will serious injury the environment. This study aims to investigate the effect of flux to refine the metallurgical grade silicon by flux type and added amount. Single calcium oxide (CaO), calcium fluoride (CaF₂), silicone dioxide (SiO₂) or mixed double fluxes are used in this study, to determine the influence of fluxes by observing the impurity elements removing from the silicon powder. From experimental results shown the single type flux did show their effect to remove the iron, aluminum, and boron impurities. But the added amount of CaO and CaF₂ over 1 wt.%, the powder of silicon might be polluted, this polluted phenomena didn't show in using SiO₂ flux. For a single flux addition, added with 0.5~1.0 wt.% CaO, reveal the best refining result which the content of iron and boron can lower to 60 and 6 ppm. level. However, for the mixed type fluxes, added with equal amount of CaO and SiO₂ can obtain the best refining result. It may due to the better removing efficiency of aluminum and iron with SiO₂ and CaO flux addition, respectively.

Keywords : Metallurgical Grade Silicon、Flux、Refining.

Table of Contents

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
--

REFERENCES

- 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, 李廷舉, 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。