

# 複合造渣劑對冶金級矽硼元素去除影響之研究

陳永杰、廖芳俊

E-mail: 386818@mail.dyu.edu.tw

## 摘要

由於太陽能級多晶矽純度提純研究的焦點皆以能降低成本、減少污染及減低能耗為方向。故本實驗採取低成本、低污染之氧化物造渣製程，來去除冶金級矽中最難以除去之硼雜質元素。研究規劃將配製不同類型之複合造渣劑，使用感應加熱爐進行造渣熔煉，並對所得之矽鑄錠進行硼雜質殘留量的檢測分析。其間藉由對複合造渣劑種類、添加量的改變、持溫時間的調整及造渣劑分次添加等參數，對冶金級矽中硼雜質的殘留情形做系列探討。實驗結果發現，造渣劑之氧化鈣成份比氧化鋁更易分解提供氧，與矽液中之硼元素反應成為硼氧化物上浮而分離。而且矽料中造渣劑使用量的增多，確實對硼雜質元素的去除是有幫助的。而且熔融持溫時間的適當增長，亦益於分解氧與硼元素有較充分的時間產生反應。藉由分次造渣劑添加的方式，確實對硼雜質元素的持續去除是有幫助的；因一次全量添加過多的造渣劑，將無法使造渣劑與矽液產生充分有效的反應，然而增多造渣劑總量分次添加的次數，對硼雜質的去除比率仍有一定的極限；若欲進一步降低硼雜質含量勢必要搭配添加量的增多，方能達成低硼多晶矽品質之目標。綜合整體實驗結果，建議 $5\text{SiO}_2\text{-}4\text{CaO}\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3$ 應為最佳造渣劑的配比，同時將120 wt.%的造渣劑使用量分五次添加，進行10~15持溫時間的熔煉，對冶金級矽中之硼雜質去除具有最顯著的成效，能使原粉8.4 ppm的硼含量降至1.7 ppm，其去除率高達79%。

關鍵詞：冶金級矽、複合造渣劑、硼雜質、純化

## 目錄

|                       |                        |          |
|-----------------------|------------------------|----------|
| 封面內頁 簽名頁 中文摘要.....    | iii                    |          |
| ABSTRACT.....         | iv 誌                   |          |
| 謝.....                | v 目錄.....              | vi 圖目    |
| 錄.....                | ix 表目錄.....            | xiii     |
| 第一章 前言.....           | 1 第二章 文獻回              |          |
| 顧.....                | 3 2.1矽純化簡介.....        | 3        |
| 2.1.1矽資源及提煉.....      | 3 2.2矽的應用領             |          |
| 域.....                | 4 2.2.1單晶矽應用領          |          |
| 域[5].....             | 4 2.2.2多晶矽應用領域[5]..... | 5        |
| 2.2.3單晶與多晶矽差異[5]..... | 5 2.3矽純化製              |          |
| 程.....                | 6 2.3.1三氯矽烷氫還原法（西門子法   |          |
| ）[7].....             | 6 2.3.2流體床反應法[7].....  | 7 2.3.3管 |
| 狀沉積法[6].....          | 7 2.3.4物理冶金            |          |
| 法.....                | 8 2.3.5定向凝固.....       | 9 2.4    |
| 造渣原理.....             | 10 2.4.1造渣純化           |          |
| 矽.....                | 11 第三章 實驗方法.....       | 23       |
| 3.1 實驗材料.....         | 23 3.2 實驗規             |          |
| 劃.....                | 23 3.3 實驗步驟.....       | 24       |
| 3.4造渣劑的選擇.....        | 26 3.4.1造渣劑的配製比例和添加    |          |
| 量.....                | 26 3.4.2造渣劑添加量增加.....  | 28       |
| 3.4.3持溫時間增長.....      | 29 3.4.4造渣劑分次添         |          |
| 加.....                | 29 3.5實驗器具與設           |          |
| 備.....                | 30 3.5.1熔煉坩堝.....      | 30       |
| 3.5.2熔煉狀態.....        | 31 3.6試件取樣分            |          |
| 析.....                | 32 3.6.1消化、取樣與分        |          |
| 析.....                | 33 3.7 感應耦合電漿放射光譜      |          |
| 儀(ICP-OES).....       | 34 第四章 實驗結果分析與討        |          |
| 論.....                | 37 4.1實驗用矽料與造渣劑之ICP成份分 |          |
| 析.....                | 37 4.2二元造渣劑化驗分析.....   | 38       |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 4.2.1 二氧化矽與氧化鈣配比變動分析.....         | 38 |
| 4.3 三元造渣劑化驗分析.....                | 39 |
| 4.3.1 固定60%二氧化矽含量之複合式造渣劑化驗分析..... | 39 |
| 4.3.2 固定50%二氧化矽含量之複合式造渣劑化驗分析..... | 42 |
| 4.3.3 固定40%二氧化矽含量之複合式造渣劑化驗分析..... | 44 |
| 4.3.4 固定30%二氧化矽含量之複合式造渣劑化驗分析..... | 46 |
| 4.3.5 固定40%氧化鈣含量之複合式造渣劑化驗分析.....  | 48 |
| 4.3.6 固定30%氧化鈣含量之複合式造渣劑化驗分析.....  | 50 |
| 4.3.7 固定20%氧化鈣含量之複合式造渣劑化驗分析.....  | 52 |
| 4.3.8 固定10%氧化鋁含量之複合式造渣劑化驗分析.....  | 57 |
| 4.4 造渣劑最佳配比探討.....                | 59 |
| 4.5 造渣劑添加量與矽錠硼雜質含量關係.....         | 60 |
| 4.6 熔融持溫時間與造渣劑添加量對硼元素去除之影響.....   | 62 |
| 4.7 造渣劑分次添加對硼元素去除之影響.....         | 65 |
| 第五章 結論.....                       | 69 |
| 參考文獻.....                         | 71 |

## 參考文獻

- [1] 郭博堯, " 全球化石能源危機時代與我國所面臨挑戰 ", 永續(研)091-029號。
- [2] 陳子秦, " 太陽能電池產業製程及污染防治簡介 ", 財團法人台灣產業服務基金會, 2009年。
- [3] 袁華堂, " 新能源材料 ", 五南圖書出版股份有限公司, 2004年。
- [4] 王旭昇, " 太陽能光電產業二 ", 台灣工業銀行, 2007年。
- [5] 香港矽片回收網, <http://www.gdfpw.com/show.asp?id=271>。
- [6] 梁智恆, " 太陽能級多晶矽製程技術探討 ", DIGITIMES中文網, 2009年。
- [7] 新餘日報, 2008年11月1日。
- [8] J. Dietl, " Hydrometallurgical Purification of Metallurgical Grade Silicon, " Solar Cells ", pp.145~154, 1983.
- [9] 黃瑩瑩, 郭輝, 黃建明, 沈樹群, 精煉法提純冶金矽至太陽能級矽的研究發展, " 動能材料 ", 2007年第9期。
- [10] 黃平平, 吳浩, 傅翠梨, 張蓉, 李錦堂, 羅學濤, " CaO-SiO<sub>2</sub>基造渣劑除硼的研究進展 ", 材料導報A:綜述篇, 第25卷, 2011年第10期。
- [11] 伍繼君, 戴永年, 馬文惠, 楊斌, 劉大春, 王燁, 魏奎先, " 冶金級矽氧化精煉提純制備太陽能級矽研究進展 ", 真空科學與技術學報, 第30卷, 2010年第1期。
- [12] 王新國, 丁偉中, 沈虹, 張靜江, " 金屬矽的氧化精煉 ", 中國有色金屬, 2002年第4期。
- [13] Jijun Wu, Wenhui Ma, Binjie Jia, Bin Yang, Dachun Liu, Yongnian Dai, " Boron removal from metallurgical grade silicon using a CaO – Li<sub>2</sub>O – SiO<sub>2</sub> molten slag refining technique ", Journal of Non-Crystalline Solids. 358, pp.3079-3083, 2012.
- [14] Cai Jing, Li Jin-tang, Chen Wen-hui, Chen Chao, Luo Xue-tao, " Boron removal from metallurgical silicon using CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> slags ", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21, pp.1402-1406, 2011.
- [15] Zhao Ding, Wenhui Ma, Kuixian Wei, Jijun Wu, Yang Zhou, Keqiang Xie, " Boron removal from metallurgical-grade silicon using lithium containing slag ", Journal of Non-Crystalline Solids. 358, pp.2708-2712, 2012.
- [16] Da-wei Luo, Ning Liu, Yi-ping Lu, Guo-liang Zhang, Ting-ju Li, " Removal of boron from metallurgical grade silicon by electromagnetic induction slag melting ", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21, pp.1178-1184, 2011.