

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
6. März 2014 (06.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/033243 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/067961

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. August 2013 (30.08.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2012 017 183.8  
30. August 2012 (30.08.2012) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG  
E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80636 Munich (DE).  
**BAUFELD-MINERALÖLRAFFINERIE GMBH**  
[DE/DE]; Chemnitz Str. 3, 09123 Chemnitz (DE).

(72) Erfinder: **AZIZI, Maral**; Forststr. 8, 90552 Röthenbach  
(DE). **REIMANN, Christian**; Königstr. 1, 91086  
Münchaurach (DE). **FRIEDRICH, Jochen**;  
Siebenbürgenstr. 21, 90542 Eckental (DE).  
**BLANKENBURG, Hans-Joachim**; Mozartplatz 4, 09599

Freiberg (DE). **COLDITZ, Rainer**; Wiesenweg 6, 08321  
Zschorlau (DE). **GRUSS, Dittmar**; Sibeliusstr. 8, 81245  
München (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**;  
Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

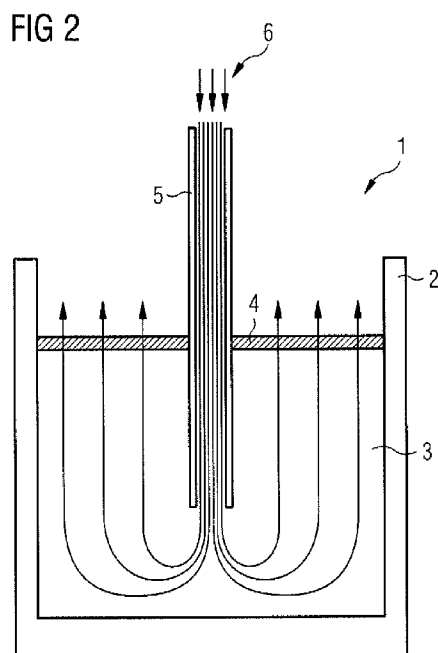
(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP,  
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,  
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,  
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,  
ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,  
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE TREATMENT AND/OR RECYCLING OF SAWING SLURRIES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG UND/ODER RECYCLING VON SÄGE-SLURRIES



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for the treatment and/or recycling of sawing slurries, particularly of semiconductor materials, arising in mechanical cutting methods. The sawing slurries contain particles of semiconductor materials and silicon carbide and/or diamond particles. The method according to the invention specifies a two-stage treatment and/or recycling process in which, in a first stage, the slurries are treated at temperatures below the melting point of the semiconductor material and, in a second stage, the product obtained from the first stage is treated above the melting point of the semiconductor material. At least during the first stage and/or during the second stage, the slurry is introduced into a gas flow and/or a gas flows through and/or washes around it.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung und/oder Recycling von Säge-Slurries, die bei mechanischen Trennverfahren, insbesondere von Halbleitermaterialien anfallen. Die Säge-Slurries enthalten Partikel aus Halbleitermaterialien sowie Siliziumcarbid - und/oder Diamantpartikel. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein zweistufiger Behandlung und/oder Recyclingprozess vorgeschlagen, bei dem in einer ersten Stufe eine Behandlung der Slurries bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials durchgeführt wird und in einer zweiten Stufe das aus der ersten Stufe enthaltene Produkt oberhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials behandelt wird. Zumindest während der ersten Stufe und/oder während der zweiten Stufe wird das Slurry dabei in einen Gasstrom eingebracht und/oder von einem Gas durchströmt und/oder umspült.



RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Verfahren zur Behandlung und/oder Recycling von Säge-Slurries

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung und/oder Recycling von Säge-Slurries, die bei mechanischen Trennverfahren, insbesondere von Halbleitermaterialien anfallen. Die Säge-Slurries enthalten Partikel aus Halbleitermaterialien sowie Siliziumcarbid - und/oder Diamantpartikel. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein zweistufiger Behandlungs- und/oder Recyclingprozess vorgeschlagen, bei dem in einer ersten Stufe eine Behandlung der Slurries bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials durchgeführt wird und in einer zweiten Stufe das aus der ersten Stufe enthaltene Produkt oberhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials behandelt wird. Zumindest während der ersten Stufe und/oder während der zweiten Stufe wird das Slurry dabei in einen Gasstrom eingebracht und/oder von einem Gas durchströmt und/oder umspült.

15

Die Herstellung von mono- und multikristallinen Siliziumscheiben, sogenannte Wafer, für die Fertigung von Solarzellen oder anderer mikroelektronischer

5 Bauelemente erfordert zunächst einen Prozess zur Herstellung von großvolumigen Siliziumkristallen mit Gewichten von bis zu 1000 kg. Anschließend werden aus dem gezüchteten mono- und multikristallinen Volumenkristallen Siliziumwafer mit einer Dicke von 100  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$  geschnitten. Beim Wä-

gen des Kristallmaterials kommt es zu einem signifikanten Silizium Material-

verlust von ungefähr 50 % je nach eingesetztem Trennverfahren.

10 Die Vereinzelung des Kristallmaterials zu Wafern erfolgt heute nach dem Stand der Technik über einen Drahtsägeprozess (mit losem SiC-Korn oder Diamantdraht) oder entsprechenden Nasstrennverfahren mittels einer Innenlochsäge o.ä..

15 Allen Trennverfahren gemein ist, dass als Abfallprodukt ein Gemisch aus Trennflüssigkeit, gegebenenfalls dem abrasiven Medium, Metallabrieb vom Draht oder Sägeblatt sowie dem zersägten Silizium resultiert. Dieses Gemisch kann nach dem Stand der Technik in eine flüssige und eine feste Phase getrennt werden.

20 Für den Bereich der Photovoltaik wird aktuell das SiC-Korn basierte Drahtsägetrennverfahren in der Produktion eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein 120-160  $\mu\text{m}$  dicker Stahldraht verwendet, welcher von einem abrasivem Medium benetzt wird. Das abrasive Medium besteht aus Schneidepartikeln und einer typischerweise hoch viskosen Trägerflüssigkeit. Das Schneidpartikel muss eine größere Härte als Silizium aufweisen und besteht typischerweise

25 aus Siliziumcarbid-(SiC) oder Diamantenpartikeln und hat einen Volumenanteil im abrasiven Medium von 30-50 Vol%. Als Trägerflüssigkeit wird meist Polyethylen-Glycol (PEG), aber auch Öl und Wasser verwendet. Beim Sägeprozess zieht der Draht das abrasive Medium durch den Siliziumblock. Dabei kommt es zu einem Abtrag des Siliziums. Die daraus entstandenen

30 Siliziumpartikel vermischen sich mit dem abrasiven Medium. Das Gemisch aus der Trägerflüssigkeit, den SiC- oder Diamantpartikeln und den Siliziumpartikel wird „Slurry“ genannt. Weiter ist das Slurry verunreinigt durch metallische Verunreinigungen, vorrangig Eisen, Kupfer und Chrom aber auch andere Metalle vom verwendeten Draht sowie mit Partikeln, welche aus dem Träger,

35 bestehend aus Graphit, Glas oder speziellen Keramiken, resultieren, auf welches die Siliziumsäulen zur Fixierung beim Sägen aufgeklebt werden, sowie

Kleber.

- 5 Stand der Technik ist die Rückgewinnung des PEG und großen ( $>5\mu\text{m}$ ) SiC- oder Diamantpartikeln. Der Feinanteil des Slurries mit feinen SiC- oder Diamant- und Siliziumpartikel wird jedoch heute verworfen, da eine weitere Trennung der SiC- oder Diamantpartikel von den Siliziumpartikeln bisher nicht effektiv möglich und damit nicht rentabel ist. Verfahren mit chemischer Aufreinigung (T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, C. C. Fei, M. Y. Tseng, and C. W. Lan, Recovery of Silicon from Kerf Loss Slurry Waste for Photovoltaic Applications. Progress in Photovoltaics: Research and Application, 2009, 17:155, 163; 10 V. Provent, E. and Brize, B. Drevet, F. Coustier, and E. Flahaut. Diamond Wire Slicing: Towards Silicon Kerf Recycling, Proceedings of 26th EUPVSEC, 2011, 1965 - 1968), Zentrifugieren des „Slurries“ in Lösungsmitteln unterschiedlicher Dichte und/oder Hochtemperaturbehandlungen bei Temperaturen über 15 1470°C (T. Y. Wang, Y. C. Lin, C. Y. Tai, C. C. Fei, M. Y. Tseng, and C. W. Lan. Recovery of Silicon from Kerf Loss Slurry Waste for Photovoltaic Applications. Progress in Photovoltaics: Research and Application, 2009, 17:155, 163) wurden in der Literatur vorgestellt. Mit Hilfe dieser ist es allerdings nicht möglich, eine effektive Trennung der SiC-Partikel von der Siliziumphase zu erzielen. 20 Weiterhin ist ausgehend von den Slurries eine vollständige Überführung der vorhandenen Siliziumpartikel in eine notwendige schmelzflüssige Siliziumphase nicht möglich und damit auch die Rückgewinnung des teuren Siliziumsrohstoffes.
- 25 Wird das nach heutigem Stand der Technik aus dem Slurry aufgereinigte SiC/Si-Gemisch in Beimischungen oder zu 100% den Standardkristallzuchtungsbedingungen für die gerichtete Erstarrung von mono- oder multikristallinem Silizium unterzogen, so bilden sich Agglomerate aus Pulver aber keine Schmelzphasen aus. Damit ist ein einfaches „Ausschmelzen“ der 30 Siliziumphase, die in dem SiC/Si Gemisch enthalten ist, nicht möglich.

Die Herausforderung besteht nun darin das teure Silizium aus dem resultierenden Abfall zu gewinnen und erneut über eine Recyclingchleife dem eigentlichen Kristallzuchtungsprozess zuzuführen und damit die Herstellkosten signi- 35 fikant zu reduzieren.

Die vorliegende Erfindung stellt sich deshalb die Aufgabe, ein möglichst effizientes Verfahren zur Rückgewinnung von Halbleitermaterialien aus Halbleitermaterialien enthaltenden Säge-Slurries bereit zu stellen. Insbesondere soll das Verfahren einfach durchführbar sein und hohe Ausbeuten liefern.

5

Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst, wobei die jeweiligen abhängigen Patentansprüche vorteilhafte Weiterbildungen darstellen.

10

Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Behandlung und/oder Recycling von Säge-Slurries angegeben, wobei die Säge-Slurries-Partikel aus Halbleitermaterialien enthalten. Unter Bedingungen, bei denen Säge-Slurries anfallen, bzw. unter Lagerbedingungen an Luft bildet sich unvermeidlich ein gewisser Oxidfilm auf den Partikeln aus Halbleitermaterialien, sodass diese zumindest bereichsweise einen Oberflächenoxidfilm aus Oxiden der entsprechenden Halbleitermaterialien aufweisen. Die Säge-Slurries enthalten zusätzlich Siliziumcarbid- und/oder Diamantpartikel, die als Abrieb und somit als Verunreinigungen durch den Sägeprozess des Halbleitermaterials in den Slurries beinhaltet sind.

15

20

Das erfindungsgemäße Verfahren sieht nun vor, dass

25

- a) in einer ersten Stufe eine Behandlung des Slurrys bei Temperaturen von unterhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials durchgeführt wird, und
- b) in einer zweiten Stufe eine Behandlung des aus der ersten Stufe erhaltene Produktes bei Temperaturen am oder oberhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials durchgeführt wird, wobei eine Schmelze des Halbleitermaterials erhalten wird, und
- c) anschließend eine Abkühlung bis zum Erstarren der Schmelze erfolgt oder zumindest ein Teil der Schmelze des Halbleitermaterials in schmelzflüssigem Zustand abgetrennt wird.

30

35

Das Slurry wird dabei zumindest in der ersten Stufe in einen Gasstrom eingebracht und/oder von Gas durchströmt und/oder umspült. Zusätzlich kann das Slurry auch in der zweiten Stufe auf die zuvor beschriebene Weise mit dem

Gasstrom kontaktiert werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass unter den genannten Bedingungen in Stufe a) und/oder b) der Oberflächenoxidfilm des Halbleitermaterials, der Oxide des Halbleitermaterials beinhaltet, mit dem Kohlenstoff des Siliziumcarbids bzw. dem Diamant reagieren kann. Dabei findet eine Reduktion des Oxids des Halbleitermaterials zu elementarem Halbleitermetall und Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid statt. Die dabei entstehenden flüchtigen Bedingungen können mit dem Gasstrom abtransportiert werden.

Zudem wurde überraschenderweise gefunden, dass sich weitere, partikelförmige Verunreinigungen in der zweiten Stufe, in der eine Schmelze der Slurrys hergestellt wird, im Randbereich der Schmelze ansammeln und auch beim anschließendem Abkühlen und Erstarren der Schmelze dort verbleiben. Der entstehende Regulus weist somit – für den Fall dass weitere partikelförmige Verunreinigungen vorhanden sind – einen Kern aus gereinigtem Halbleitermaterial sowie einen Randbereich, in den die Verunreinigungen partikelförmig eingeschmolzen sind, auf. Zu derartigen Verunreinigungen können beispielsweise ebenso die Siliziumcarbid- bzw. Diamantpartikel zählen, die unter den gewählten Bedingungen in Stufe a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht vollständig mit den Halbleitermetalloxiden des Oberflächenoxidfilms der Halbleitermetallpartikel abreagieren konnten, aber auch Metallpartikel, die durch Abrieb des Drahtes, der beim Sägeverfahren eingesetzt wird, stammen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht somit vor, dass nach Erstarren der Schmelze der Randbereich des erstarrten Kristalls mechanisch abgetrennt oder nasschemisch abgeätzt wird.

Gemäß den überraschenden Erkenntnissen der Erfinder kann durch Abtrennen des Randbereichs somit ein Großteil der im Säge-Slurry enthaltenen Halbleitermaterialien in gereinigter Form erhalten werden, da durch Abtrennen des Randbereichs auch die partikelförmigen Verunreinigungen, die sich beim Erstarren der Schmelze im Randbereich ansammeln, abgetrennt werden können. Das erhaltene Halbleitermaterial weist eine hohe Reinheit auf und kann wiederverwertet werden.

5 Das Abtrennen des Randbereichs kann mechanisch erfolgen, beispielsweise durch wie z.B. Sägen und/oder Feilen etc., aber auch durch entsprechende Ätzverfahren, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die Abtrennung erfolgt dabei so lange, bis der Kernbereich des erstarrten Regulus, der im Wesentlichen aus gereinigtem Halbleitermaterial besteht, freigelegt ist und die im Randbereich eingeschlossenen Verunreinigungen abgetrennt sind.

10 Alternativ ist es ebenso möglich, zumindest einen Teil der erhaltenen Schmelze des Halbleitermaterials abzutrennen z.B. durch Abgießen und somit gereinigtes Halbleitermaterial zu erhalten. Ein Erstarren kann z.B. nach Abtrennung in einem separaten Tiegel/Gefäß durchgeführt werden.

15 Bevorzugte Temperaturen, die in der ersten Stufe des Verfahrens angewandt werden, liegen dabei in Temperaturbereichen von 500 bis 1500 °C, bevorzugt von 900 bis 1100 °C.

20 Bevorzugte Temperaturen, die in der zweiten Stufe angewandt werden, liegen dabei in Temperaturbereichen von 1000 bis 2000 °C, bevorzugt von 1400 bis 1600 °C.

Bei diesen bevorzugten Ausführungsformen sind die Temperaturen in der zweiten Stufe dabei generell höher zu wählen, als in der ersten Stufe.

25 Die Behandlung des Slurrys in der ersten Stufe wird bevorzugt über einen Zeitraum von 0,1 bis 100 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 30 Stunden durchgeführt; unabhängig hiervon beträgt eine bevorzugte Behandlungsdauer der Slurries in der zweiten Stufe über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 3 Stunden.

30 Weiter ist es vorteilhaft, wenn vor der ersten Stufe eine Vortrocknung des Slurrys zur Abtrennung etwaig im Slurry vorhandener flüssiger Verbindungen, insbesondere Polyethylenglycol und/oder Wasser durchgeführt wird, bevorzugt bei Temperaturen von 30 bis 1000°C, weiter bevorzugt von 100 bis 500°C.

35 Durch die Vortrocknung kann erreicht werden, dass die enthaltenen flüchtigen

5       gen Verbindungen physikalisch abgetrennt werden, indem sie verdampfen; ebenso ist es jedoch möglich, dass die enthaltenen flüssigen Verbindungen – sofern sie kohlenstoffhaltig sind – bei den gewählten Temperaturen verkohlen; der dadurch gebildete Kohlenstoff kann ebenso gemäß den eingangs beschriebenen Prinzipien zur Reduktion des Oberflächenoxidfilms der Halbleitermaterialpartikel eingesetzt werden.

10       Bevorzugte Druckbereiche bei der Vortrocknung liegen dabei unterhalb 500 mbar, weiter bevorzugt unter 10 mbar, insbesondere unter 1 mbar.

10       Die Vortrocknung kann jedoch auch zeitgleich in der ersten Stufe ausgeführt werden.

15       Der eingesetzte Gasstrom ist dabei bei den Verfahrensbedingungen bevorzugt chemisch inert gegenüber den im Slurry enthaltenen Materialien; insbesondere enthält der Gasstrom ein Inertgas oder besteht aus einem Inertgas. Insbesondere kommen hierfür Edelgase, wie z.B. He, Ne, Ar, Kr und/oder Mischungen hieraus in Frage, wobei Argon insbesondere bevorzugt ist.

20       Eine weitere Variante sieht vor, dass dem Gasstrom Wasserstoff beigemischt ist, bevorzugt in einem Volumenanteil von 0,01 bis 50 Vol.-% weiter bevorzugt von 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Vol.-%.

25       Der eingesetzte Wasserstoff kann ebenso zur Reduktion der enthaltenen Halbleitermaterialoxide herangezogen werden. Gleichzeitig wird durch den zugesetzten Wasserstoff auch eine Reduktion des oxidierten SiC-Anteils bezeichnet.

30       Zudem ist es bevorzugt, wenn das Slurry in der ersten Stufe vom Gas überströmt und/oder umspült wird, wobei das Slurry in einer Schicht aufgetragen ist und mindestens eine Oberfläche der Schicht mit dem Gasstrom überströmt wird, wobei die Schichtdicke des Slurries bevorzugt weniger als 5 cm, weiter bevorzugt weniger als 1 cm, insbesondere weniger als 0,5 cm beträgt.

35       Alternativ oder zusätzlich hierzu ist es ebenso möglich, dass das Slurry mit dem Gasstrom durchströmt wird, indem der Gasstrom bevorzugt über eine

Lanze oder eine Gasfritte in das Slurry eingeblasen wird. Insbesondere ist es bevorzugt, den Gasstrom über eine Lanze oder eine Fritte in ein sich in einem Tiegel befindliches Slurry einzublasen, wobei besonders bevorzugt der Tiegel zusätzlich über eine gasdurchlässige Abdeckung verfügen kann.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in einem Reaktionsgefäß ausgeführt, beispielsweise einem Tiegel, das aus Materialien gebildet ist, die eine Temperaturbeständigkeit bis mindestens 1600°C aufweisen, beispielhafte Materialien hierfür sind z.B. Keramiken oder Metalle oder Legierungen mit einem entsprechend hohen Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt. Insbesondere kommen hierfür Tiegel bestehend aus z.B. C,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , BN,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , W und Pt in Frage.

10

Bevorzugte Halbleitermaterialien, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verarbeitet werden können, sind dabei ausgewählt aus der 3., 4. und 5. Hauptgruppe des Periodensystems sowie Kombinationen hiervon, insbesondere Silicium, Germanium, Galliumarsenid, Galliumphosphid, Indiumarsenid, Indiumphosphid und/oder Kombinationen oder Mischungen hieraus.

15

Eine weitere Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass der Gewichtsanteil der Siliciumcarbid- und/oder Diamantpartikel, bezogen auf den Feststoffanteil des Slurrys von 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% beträgt.

20

Alternativ oder zusätzlich hierzu ist es ebenso möglich, dass der Anteil der Partikel aus Halbleitermaterialien mit einem zumindest bereichsweise ausgebildeten Oberflächenoxidfilm von 99,9 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 99,9 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 99,9 bis 80 Gew.-% jeweils bezogen auf den Feststoffanteil des Slurrys, beträgt.

25

30

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Figuren, Erläuterungen sowie Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne die Erfindung auf die speziell dargestellten Parameter zu beschränken.

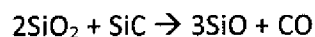
35

Figur 1a zeigt eine Siliziumphase, Figur 1b verbleibendes Slurry-Pulver nach einem Schmelz- und Erstarrungsvorgang innerhalb eines aufgeschnittenen

Graphittiegels, der mit 100% „Slurry“-Pulver befüllt wurde. Das „Slurry“-Pulver wurde links geeignet vorbehandelt und rechts nicht. Demzufolge konnte links die Siliziumphase aus dem „Slurry-Pulver“ erschmolzen werden.

5           Figur 2 zeigt einen besonderen Prozessaufbau zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

10           Insbesondere ist Gegenstand dieser Erfindung die geeignete Behandlung des „Slurrys“ dem sogenannten Sägeschlamm, der z.B. aus PEG, SiC, Silizium und weiteren metallischen Verunreinigungen bestehen kann, zur Rückgewinnung des darin enthaltenen Siliziums. Dabei entstehen als Produkte eine flüssige Siliziumphase und eine verbleibende, für die Kristallzüchtung zu verworfenden Festphase, die voneinander separiert werden können. Die geeignete Behandlung des „Slurrys“ umfasst die gezielte Temperaturbehandlung unter einem  
15           definierten Gasstrom. Die Temperaturbehandlung bewirkt zunächst die Abtrennung der flüssigen und dementsprechend flüchtigen Spezies im Nieder-temperaturbereich von beispielsweise bis 1000 °C. Hierbei ist es von Vorteil bei Drücken unterhalb 1 bar zu arbeiten, da das Abdampfen erleichtert wird. Weiter bewirkt die Behandlung die Umsetzung von vorhandenem SiO<sub>2</sub> (vorliegend als Obeflächenoxid oder als SiOx-Partikel) mit SiC nach folgender Reaktionsgleichung:  
20           



25           Durch den Gasstrom werden die entstehenden flüchtigen Verbindungen aus dieser Reaktion abtransportiert. Auch weitere metallhaltige Verbindungen, welche bei erhöhten Temperaturen entstehen können, ebenso wie das PEG werden vom Pulver entfernt. Somit kommt es zu einer Aufreinigung des noch feuchten Slurries zu einem „Slurry-Pulver“ durch die Temperaturbehandlung  
30           und einer gezielten Gasführung. Das enthaltene Silizium im „Slurry-Pulver“ kann nun durch eine weitere definierte Behandlung in einem Prozess in die schmelzflüssige Phase überführt werden.

35           Hierbei spielt die Gasstrommenge, die Gasführung und die Zusammensetzung des Gases eine signifikante Rolle. Um die flüchtigen Spezies abzutransportieren, ist es notwendig, die mit dem Gas in Kontakt stehende Oberfläche des

Pulvers zu maximieren. Die Zugabe von Wasserstoff zu dem Inertgas (0,5 – 10%) bei Temperaturen größer 1000°C für eine definierte Zeitspanne (0,5 bis 30 h) bewirkt zusätzlich eine Reduktion des Oxids auf den Si- und SiC-Partikeloberflächen. Es wird angenommen, dass der Abtrag des natürlichen Oxids auf der SiC-Partikeloberfläche zu dem verstärkten Umsetzen des vorhandenen SiC zu den flüchtigen SiO und CO Komponenten führt. Damit kann u.a. auch der vorhandene SiC-Anteil im Slurry reduziert werden. Mit der Umsetzung des vorhandenen SiO<sub>x</sub> sowie der Reduktion des SiC-Anteils durch die dargestellte Vorgehensweise ist das Aufschmelzen des Siliziumanteils innerhalb des Slurries möglich.

Mit diesem Verfahren ist es somit möglich, die verschiedenen in der Produktion von mono- und multikristallinen Siliziumwafern entstehenden siliziumbasierten Slurries effektiv und kostengünstig zu recyceln und den teuren Siliziumrohstoff zurückzugewinnen.

#### **Ausführungsbeispiele:**

##### Ausführungsbeispiel 1

Die Behandlung des gewonnenen „Slurry“-Pulvers nach einem ersten Trocknungs- und Separationsschritt wird in einem rohrförmigen Ofen durchgeführt. Der Temperaturbereich wird zwischen 500-1500 °C gewählt, insbesondere zwischen 900-1100 °C. Die Behandlungsdauer beträgt bei gegebener Temperatur zwischen 0,5-30 h. Das Pulver befindet sich in einem Tiegel mit großem Aspektverhältnis. Ziel ist es, die Oberfläche des in Kontakt mit dem Gasstrom stehenden Pulvers zu maximieren. Das Tiegelmaterial muss so gewählt werden, dass es bei den vorherrschenden Temperaturen formstabil bleibt. Verunreinigungen durch chemische Reaktionen oder mechanischen Abrieb sollten gering gehalten werden. Die Tiegel können aus Quarzglas oder Graphit, aber auch aus nitridischen Verbindungen bestehen. Der Gasstrom fließt gerichtet über die Pulveroberfläche. Hierbei wird das Gas so ausgewählt, dass keine Reaktionen zwischen dem Trägergas und dem Pulver stattfinden. Der Gasfluss wird bevorzugt so eingestellt, dass das Pulver nicht aufgewirbelt und abtransportiert werden kann. Weiter sollte sichergestellt werden, dass die flüchtigen Spezies über dem Pulver effektiv entfernt werden. Durch die Beimischung von Wasserstoff zum Trägergas in einem Konzentrationsbereich von 0,01-10 Vol%

kann wie oben beschrieben das auf den Silizium und SiC-Partikeln befindliche Oxid entfernt werden.

5       Anschließend an eine erste Temperaturbehandlung unter einem Gasstrom mit Wasserstoffzugabe kann das „Slurry“-Pulver in verschiedenen Verfahren der Siliziumkristallherstellung eingesetzt werden. Fig. 1a zeigt das erschmolzene Silizium in einen Graphittiegel nach einem Aufschmelz- und Erstarrungsprozess mit einer Einwaage von 100% „Slurry“-Pulver.

10       Fig. 1b zeigt das Ergebnis erzielt nach der identischen Vorgehensweise ohne eine geeignete Temperaturbehandlung in einem Gasstrom.

#### Ausführungsbeispiel 2

15       Die Behandlung des Pulvers kann auch in-situ, also in der Schmelz- und Erstarrungsanlage direkt vor dem Aufschmelzen des „Slurrys“ durchgeführt werden. Um einen effektiven Abtransport der flüchtigen Spezies bei der in Ausführungsbeispiel 1 beschriebenen Temperaturbehandlung muss ein Gasführungskonzept wie im Folgenden beschrieben angewendet werden.

20       Das Trägergas, sowie der Wasserstoff können über Lanzen in das Pulver eingeführt werden oder über Gasfritten über das Pulver geleitet werden. In Fig. 2 ist schematisch der Aufbau für die in-situ Behandlung des Pulvers mit einer Gaslanze dargestellt. Die Gaslanze besteht aus einem gasundurchlässigen Material, welches bei hohen Temperaturen chemisch und mechanisch stabil ist.

25       Je nach Anwendungsbezug kann zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , andere Keramiken aber auch Quarzglas verwendet werden. Das Gas wird durch die Lanze in das Pulver geleitet. Zum Schutz der Anlagenbauteile gegen Verschmutzung und zur Minimierung der Explosionsgefahr aufgrund von aufgewirbeltem Pulver kann optional eine gasdurchlässige Abdeckung aufgebracht werden. Die Abdeckung

30       kann aufgrund der Materialeigenschaften gasdurchlässig sein, hierfür können keramische Werkstoffe, aber auch Graphit eingesetzt werden. Weiter besteht die Möglichkeit, die Abdeckung mit Löchern zum Gasauslass zu versehen. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Abdeckung hoch genug gewählt wird (mindestens  $400^\circ\text{C}$ ), dass sich das abtransportierte  $\text{SiO}$  nicht abscheidet

35       und die Gasdurchlässigkeit verringert. Somit ist eine effektive Vorbehandlung des „Slurry“ möglich und anschließend der Silizium Erschmelzungsprozess

durchführbar. Die schmelzflüssige Siliziumphase kann nun direkt erstarrt oder flüssig in ein weiteres Tiegelssystem überführt und gerichtet erstarrt werden.

## Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Behandlung und/oder Recycling von Säge-Slurries, die Partikel aus Halbleitermaterialien mit einem zumindest bereichsweise ausgebildeten Oberflächenoxidfilm sowie Siliciumcarbid- und/oder Diamantpartikel beinhalten, bei dem

10

- a) in einer ersten Stufe eine Behandlung des Slurrys bei Temperaturen von unterhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials durchgeführt wird, und

15

- b) in einer zweiten Stufe eine Behandlung des aus der ersten Stufe erhaltene Produktes bei Temperaturen am oder oberhalb des Schmelzpunktes des Halbleitermaterials durchgeführt wird, wobei eine Schmelze des Halbleitermaterials erhalten wird, und

- c) anschließend eine Abkühlung bis zum Erstarren der Schmelze erfolgt oder zumindest ein Teil der erhaltenen Schmelze des Halbleitermaterials schmelzflüssig abgetrennt wird,

20

wobei das Slurry zumindest in der ersten Stufe in einen Gasstrom eingebracht ist und/oder von Gas durchströmt und/oder umspült wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach Erstarren der Schmelze der Randbereich der erstarrten Schmelze mechanisch abgetrennt oder nasschemisch abgeätzt wird.

25

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur

- a) in der ersten Stufe von 500 bis 1500 °C, bevorzugt von 900 bis 1100 °C und/oder

30

- b) in der zweiten Stufe von 1000 bis 2000 °C, bevorzugt von 1400 bis 1600 °C

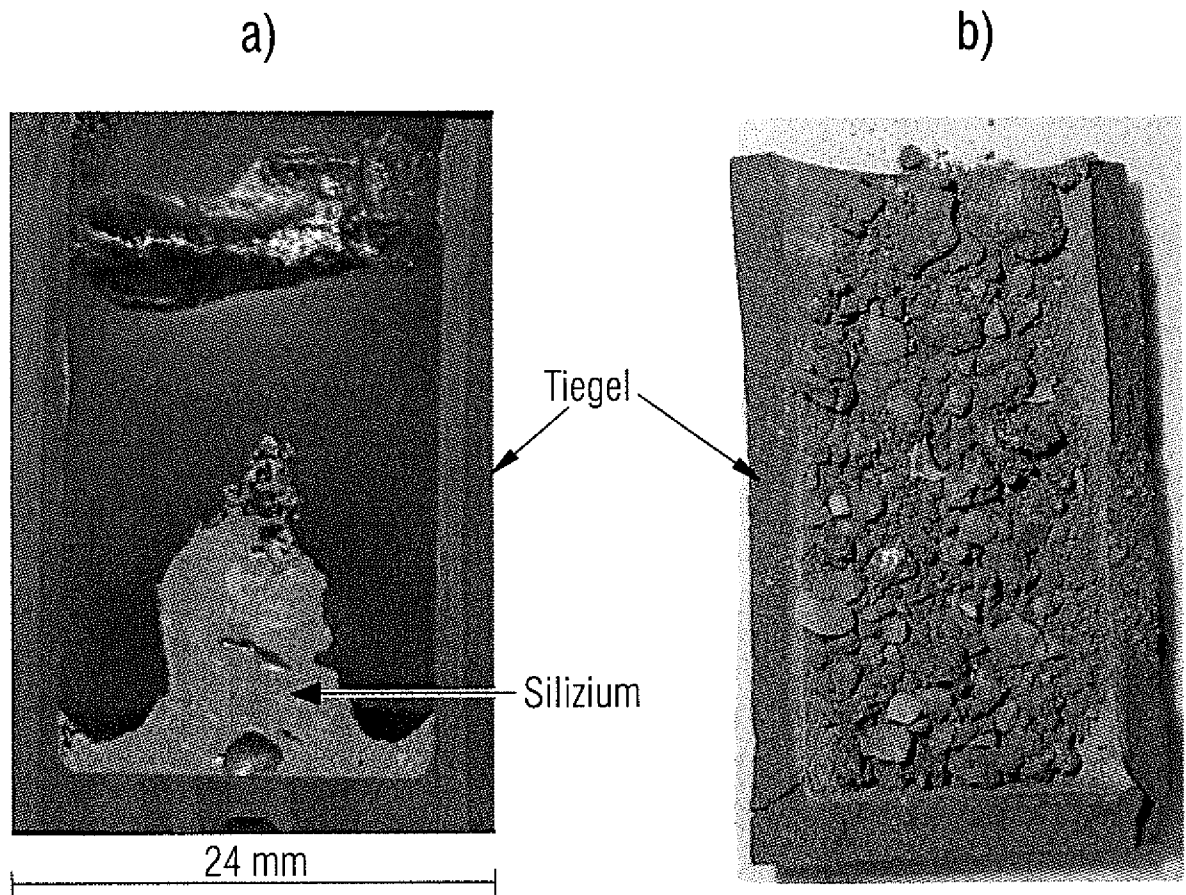
beträgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Slurrys
- 5 a) in der ersten Stufe über einen Zeitraum von 0,1 bis 100 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 30 Stunden und/oder
- b) in der zweiten Stufe über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 3 Stunden
- durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor der ersten Stufe eine Vortrocknung des Slurrys zur Abtrennung etwaig im Slurry vorhandener flüssiger Verbindungen, insbesondere Polyethylenglycol und/oder Wasser durchgeführt wird, bevorzugt bei Temperaturen von 30 bis 1000 °C, weiter bevorzugt von 100 bis 500 °C.
- 10 6. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Vortrocknung bei Drücken < 0,001 bar, bevorzugt < 500 mbar, weiter bevorzugt < 1 mbar durchgeführt wird.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gasstrom ein Inertgas enthält oder hieraus besteht, wobei das Inertgas bevorzugt ausgewählt ist aus der Gruppe der Edelgase zum Beispiel He, Ne, Ar, Kr und/oder Mischungen hieraus, wobei Ar insbesondere bevorzugt ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Gasstrom Wasserstoff beigemischt ist, bevorzugt in einem Volumenanteil von 0,01 bis 50 Vol.-%, weiter bevorzugt von 0,1 bis 25 Vol.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Vol.-%
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Slurry in der ersten Stufe
- a) vom Gas überströmt und/oder umspült wird, wobei das Slurry in einer Schicht aufgetragen ist und mindestens eine Oberfläche der
- 30 Schicht mit dem Gasstrom überströmt wird, wobei die Schichtdi-

- cke des Slurrys bevorzugt weniger als 5 cm, weiter bevorzugt weniger als 1 cm, insbesondere weniger als 0,5 cm beträgt, und/oder
- b) das Slurry mit dem Gasstrom durchströmt wird, indem der Gasstrom bevorzugt über eine Lanze oder eine Glasfritte in das Slurry eingeblasen wird.
- 5
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Slurry zumindest in der ersten und der zweiten Stufe in einem Reaktionsgefäß, insbesondere einem Tiegel, aus Materialien, die eine Temperaturbeständigkeit bis mindestens 1600 °C aufweisen, und insbesondere aus C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, W und Pt besteht.
- 10
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Halbleitermaterialien ausgewählt sind aus der 3., 4. und 5 Hauptgruppe des Periodensystems insbesondere Silicium, Galliumarsenid, Galliumphosphid, Indiumarsenid, Indiumphosphid, Siliciumcarbid und/oder Kombinationen oder Mischungen hieraus.
- 15
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der
- a) Siliciumcarbid- und/oder Diamantpartikel von 0,1 bis 60 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 40 Gew.-% und/oder
- 20
- b) der Partikel aus Halbleitermaterialien mit einem zumindest bereichsweise ausgebildeten Oberflächenoxidfilm von 99,9 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 99,9 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt von 99,9 bis 80 Gew.-% jeweils bezogen auf den Feststoffanteil des Slurrys, beträgt.
- 25

1/2

FIG 1



2/2

FIG 2

