(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112424401 A
(43)申请公布日 2021.02.26

(21)申请号 201980047668.2
(22)申请日 2019.06.13
(30)优先权数据
18305753.8 2018.06.18 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.15
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2019/065610 2019.06.13
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/243172 EN 2019.12.26
(71)申请人 道达尔欧洲公司
地址 法国库尔贝瓦市
(72)发明人 克里斯多夫·萨什
(74)专利代理机构 北京汉鼎理利专利代理事务所(特殊普通合伙) 11618
代理人 梁荔 陶梅
(51)Int.Cl.
C30B 29/06(2006.01)
C30B 35/00(2006.01)
B28D 5/00(2006.01)
C01B 33/021(2006.01)

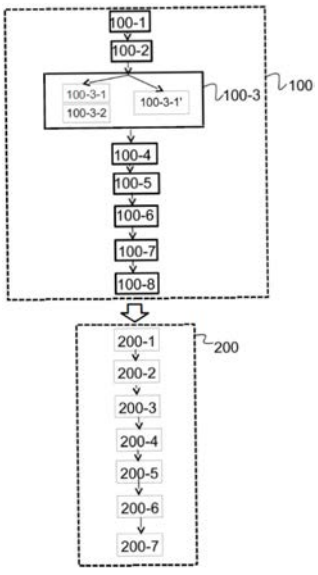
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54)发明名称

从Si晶片生产工艺和硅晶片生产设备中回收亚微米Si颗粒的方法

(57)摘要

本发明涉及一种处理从硅锭制成晶片的切割步骤中收回的冷却液的方法，所述切割步骤基于金刚石固定磨料工艺，所述冷却液在此被称为悬浮液，该悬浮液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液，所述添加剂具有低于5体积%的浓度，所述方法包括用于至少部分地分离所述悬浮液中硅颗粒和液体部分的步骤，所述步骤包括：-附聚步骤(100-3)，其中将悬浮液在容器中储存一段长于10分钟的预定时长以使剩余的锯屑颗粒能够附聚而形成锯屑颗粒簇(100-3-2)，-离心步骤(100-4)，以产生包括锯屑颗粒簇的离心滤饼或高粘度悬浮液以及包括所述悬浮液的液体部分的离心液，其中所述离心液具有低于10g/L、优选地低于1g/L的锯屑颗粒浓度。



CN 112424401 A

1.一种用于处理从硅锭制成晶片的切割步骤中收回的冷却液的方法,所述切割步骤基于金刚石固定磨料工艺,所述冷却液在此被称为悬浮液,该悬浮液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液,所述添加剂具有低于5体积%的浓度,所述方法包括用于至少部分地分离所述悬浮液中硅颗粒和液体部分的阶段(100),所述阶段(100)包括:

-不添加絮凝剂或凝结剂的附聚步骤(100-3),其中将所述悬浮液在容器中储存一段长于10分钟的预定时长,以使剩余的锯屑颗粒能够附聚而形成锯屑颗粒簇;

-离心步骤(100-4),以产生包括所述锯屑颗粒簇的离心滤饼或高粘度悬浮液以及包括所述悬浮液的液体部分的离心液,其中所述离心液具有低于10g/L、优选地低于1g/L的锯屑颗粒浓度。

2.根据权利要求1所述的方法,其中所述附聚步骤(100-3)包括在所述悬浮液中添加酸以将所述悬浮液的pH设定在所述锯屑颗粒的零电荷点附近(100-3-2),例如在6和7之间,并且其中所述预定时长在10和40分钟之间。

3.根据权利要求2所述的方法,其中在附聚步骤(100-3)中使用的酸是乙酸、盐酸或碳酸。

4.根据权利要求1所述的方法,其中所述附聚步骤(100-3)的预定时长持续1到24小时,以便由于所述硅颗粒的氧化而产生所述悬浮液的pH变化(100-3-1')。

5.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其在所述离心步骤(100-4)之后还包括:

-用截留值低于500nm、优选地低于200nm的膜对包括所述悬浮液的液体部分的离心液进行交叉过滤的步骤(100-5)。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述附聚步骤(100-3)期间,将所述悬浮液的温度设定在0℃与所述悬浮液的表面活性剂的浊点之间,例如30℃。

7.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中在所述附聚步骤(100-3)期间搅拌所述悬浮液以避免所述锯屑颗粒在离心之前沉降。

8.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其在所述附聚步骤(100-3)之前还包括:

-使用带网的过滤器的预过滤步骤(100-2),所述网具有大小在1和20微米、尤其是在1和3微米之间的孔,以便过滤出大于网的孔的尺寸的颗粒,例如碎屑和污染物,例如金刚石、破碎的金刚石线或硅晶片碎片。

9.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中从所述切割步骤获得并收回的所述冷却液包括基于体积的直径小于1微米且固体负载高达5重量%的颗粒。

10.根据前述权利要求中任一项与权利要求5组合所述的方法,其中将在所述交叉过滤步骤(100-5)之后收回的所述膜的渗透物作为硅材料的切割步骤的冷却液而再利用。

11.根据权利要求10所述的方法,其中在所述交叉过滤步骤(100-5)之后,通过添加中和剂或例如氨或氢氧化钠的碱来修复所述膜的渗透物以提高pH值。

12.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其在所述离心步骤(100-4)之后其还包括:

-干燥离心滤饼的步骤(100-7)。

13.根据权利要求12所述的方法,其在所述干燥离心滤饼的步骤之后其还包括:

-将经干燥的离心滤饼成形为层的步骤(200-1)。

14.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述方法包括:

-将区熔步骤(200-5)应用到衬底(5)上的离心滤饼的步骤。

15.根据权利要求14所述的方法,其多次应用所述区熔步骤(200-5)以获得所期望的纯度。

16.根据前述权利要求中任一项与权利要求14或15组合的方法,其中经过滤和/或经离心的锯屑颗粒被收回以用作晶片生产的硅原料而被回收,该回收是基于至少一个区熔步骤(105)之后的硅晶体生长方法而实现的,例如悬浮区熔法、直拉法、类单晶定向凝固法或定向凝固。

17.根据权利要求16所述的方法,其中,在所述至少一个区熔步骤之后,熔融的亚微米Si颗粒从一侧被冷却以凝固成片材的形式,回收凝固的硅片材并将其打碎成硅碎片,所述硅碎片被化学蚀刻或以机械方式处理以去除杂质,并且所述硅碎片作为用Cz直拉工艺制造硅单晶的原料用于生产多晶或类单晶硅锭。

18.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述离心步骤(100-4)是螺杆离心步骤。

19.一种用于生产由硅锭制成的晶片的制造方法,其包括:

-基于金刚石固定磨料工艺的切割步骤,用于将硅原材料锯切成多个晶片,所述切割步骤包括使用冷却液,所述冷却液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液,所述添加剂具有低于5体积%的浓度,其中所述制造方法还包括根据前述权利要求中任一项所述的用于处理所述冷却液的方法。

20.一种硅晶片生产设备,其包括:

-锯台,在该锯台中通过使用冷却液的金刚石固定磨料工艺将单晶硅锭锯切成晶片,所述冷却液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液,所述添加剂具有低于5体积%的浓度,

-冷却液处理站,其包括:

-包括带网的过滤器的预过滤区,所述网具有大小在1至20微米之间、优选地在1至3微米之间的孔,

-储存容器,其配置为用于在长于10分钟的预定时长内储存所述预过滤后的液体,以使得锯屑颗粒能够附聚而形成多个锯屑颗粒簇,所述储存容器包括酸分配装置,所述酸分配装置配置为用于将酸添加到所述预过滤后的液体中,以将其pH值设定在所述锯屑颗粒的零电荷点附近,

-离心机,其配置为用于从所储存的预过滤后的液体中产生离心滤饼和锯屑颗粒浓度低于10g/L、优选低于1g/L的离心液。

21.根据权利要求20所述的硅晶片生产设备,其还包括:

-过滤区,其配置为用于在离心机出口处接收并过滤离心液,所述过滤区具有截留值低于500nm、优选地低于200nm的膜。

从Si晶片生产工艺和硅晶片生产设备中回收亚微米Si颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于从硅(Si)晶片生产工艺中回收亚微米硅(Si)颗粒的方法,尤其是用于从金刚石固定磨料工艺(如金刚石线锯)中回收Si锯屑的方法,更具体地说,该方法使得Si锯屑可以被再利用以生产特别是能够制造太阳能电池的高质量硅锭和硅晶片。

背景技术

[0002] 半导体和光伏工业依赖于以优化和低廉的成本制造高质量硅晶片。

[0003] 在制造过程中,通过已知的方法从多晶硅原料形成硅单晶,如悬浮区熔法(或简称FZ法)或直拉法(简称CZ法)或类单晶定向凝固法。在更简单的工艺中,多晶硅锭是通过定向凝固(DSS-即定向凝固系统)生产的。

[0004] 硅单晶具有锭或块的形式,大部分具有柱形整体形状。

[0005] 为了获得晶片,将硅锭方形化,并通过线锯切/切片工艺将其切片成厚度在200μm左右或更小的薄晶片。

[0006] 然而,这种切片工艺产生大量的硅废料,其被称为硅锯屑(kerf)废料。

[0007] 目前,锯屑损失对应于大约80μm的厚度,这意味着每单位长度大约40%的损失。

[0008] 要知道光伏工业倾向于进一步减小晶片的厚度,除非切割线的直径同时减小,否则锯屑损失可能会变得更高。晶片厚度的下限预计为约100μm,并且切割线的下限预计为约50μm。

[0009] 由于所需要的高纯度,制造锭的硅原料是成本和能源密集的。因此,目前丢弃的大量的锯屑损失是一个有待解决的重要经济问题。

[0010] 已知对回收锯屑废料的首批尝试。但是由于锯屑废料不仅含有硅,而且根据所使用的锯和锯切工艺,还含有来自于所使用的冷却液或切割液的金属颗粒、碳和有机化合物,因而难以回收。这些杂质如果没有被适当地去消除,会导致低质量的回收的硅原料和随后的Si晶片,或者尤其是不可用于光伏应用的晶片。

[0011] 专利WO2012/109459涉及一种用于从硅锯屑废料中回收硅价值的方法,并且还讨论了回收锯屑废料的其他方法。

[0012] 回收锯屑颗粒的主要问题之一在于处理亚微米颗粒的分离或过滤,这是因为锯切工艺通常产生大量的这些颗粒。

[0013] 专利US 2014/0144846也涉及一种用于回收硅锯屑废料的方法,并且尤其涉及过滤小尺寸的颗粒。然而,发明人注意到,专利US 2014/0144846教导的应用对于已经用传统过滤技术测试过的当前锯屑废料没有产生期望的结果。用常用的凝结剂进行化学调节产生了0.5-15μm之间的絮凝物(flocs),通过短暂的超声处理证明了这些絮凝物是机械不稳定的。由于硅锯屑和切割液的污染增加,通过增加凝结剂浓度而进一步地稳定是不可行的途径。另外观察到目前的Si锯屑包含超细颗粒,这些超细颗粒不能通过标准的过滤去除并且进入回收的切割液中,因此减少了再利用的次数并且使得该液体不可用。

[0014] 此外，由于在晶片锯切工艺中使用的冷却液的量可能相对较大，因此出于经济和环境因素的考虑，减少所使用的冷却液/切割液的量是非常有意义的。

[0015] 因此，本发明的目的在于改善在晶片生产工艺中使用的冷却液的回收，以减少浪费的硅锯屑颗粒的量和冷却液的使用量。

[0016] 本发明还提出了一种更有效地回收锯屑损失的方法，锯屑产生于金刚石固定磨料工艺(例如单晶硅锭或多晶硅锭的金刚石线锯切)。

发明内容

[0017] 为此，本发明提出了一种用于处理从硅锭制成晶片的切割步骤中收回的冷却液的方法，所述冷却液在此被称为悬浮液，所述切割步骤基于金刚石固定磨料工艺，所述悬浮液是包含硅锯屑颗粒和如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液，所述添加剂具有低于5体积％的浓度，所述方法包括用于至少部分地分离所述悬浮液中硅颗粒和液体部分的步骤，所述步骤包括：

[0018] -不添加絮凝剂或凝结剂的附聚(agglomeration)步骤，其中将所述悬浮液在容器中老化并储存一段长于10分钟的预定时长，以使剩余的锯屑颗粒能够附聚而形成锯屑颗粒簇；

[0019] -离心步骤，以产生包括锯屑颗粒簇的离心滤饼或高粘度的悬浮液以及包括所述悬浮液的液体部分的离心液，其中所述离心液具有低于10g/L、优选地低于1g/L的锯屑颗粒浓度。

[0020] 得益于根据本发明的方法，可以更有效地回收亚微米Si颗粒、尤其是基于体积的直径小于500nm的亚微米Si颗粒，并且可以有助于降低硅晶片生产的成本。在我们的工艺中，我们将亚微米颗粒定义为体积小于直径为1μm的球体的颗粒。基于体积的粒径为 $D = 2\sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$，其中D为基于体积的直径，V为颗粒的真实体积。对于亚微米颗粒，D小于1μm(微米)。

[0021] 根据本发明的方法可以单独或组合地包括以下特征中的一个或多个：

[0022] 根据一个方面，附聚步骤包括在悬浮液中添加酸以将悬浮液的pH设定在锯屑颗粒的零电荷点附近，例如在6和7之间，并且其中预定长10和40分钟之间。

[0023] 根据进一步的方面，在附聚步骤中使用的酸是乙酸、盐酸或碳酸。

[0024] 根据另一方面，附聚步骤的预定时长持续1到24小时，以便由于硅颗粒的氧化而产生悬浮液的pH变化。

[0025] 根据另外的方面，在该附聚步骤期间，将该悬浮液的温度设定在0℃与所述悬浮液的表面活性剂的浊点之间，例如30℃。

[0026] 根据另一方面，在附聚步骤期间搅拌悬浮液以避免锯屑颗粒在离心之前沉降。

[0027] 根据一个方面，所述方法在所述附聚步骤之前还包括：

[0028] -使用带网的过滤器的预过滤步骤，所述网具有大小在1和20微米、尤其是在1和3微米之间的孔，以便过滤出碎屑和污染物，例如金刚石、破碎的金刚石线或硅晶片碎片。

[0029] 根据另一方面，所述方法在所述离心步骤之后还包括：

[0030] -用截留值低于500nm、优选地低于200nm的膜对包括悬浮液的液体部分的离心液

进行交叉过滤的步骤。

[0031] 根据进一步的方面，该方法可以包括在该交叉过滤步骤之后对该交叉过滤截留物进行超离心的额外可选步骤。

[0032] 根据额外的方面，从切割步骤获得并直接收回的冷却液包括基于体积的直径小于1微米且固体负载高达5重量％的颗粒。

[0033] 根据一个方面，将在交叉过滤步骤之后收回的交叉过滤的渗透物作为硅材料的切割步骤的冷却液而再利用。

[0034] 根据另一方面，在所述交叉过滤步骤之后，通过添加中和剂或例如氨或氢氧化钠的碱来修复交叉过滤的渗透物以提高pH值。

[0035] 根据进一步的方面，在离心步骤之后，该方法包括干燥离心滤饼或高粘度悬浮液的步骤。

[0036] 根据另一方面，在干燥离心滤饼或高粘度悬浮液的步骤之后，该方法包括将经干燥的离心滤饼或经干燥的高粘度悬浮液成形为层的步骤。

[0037] 根据另外的方面，所述方法包括将区熔步骤应用到衬底上的所述经干燥的离心滤饼或经干燥的高粘度悬浮液中以生产硅片材的步骤。

[0038] 所获得的硅片材可以被打碎成硅碎片或珠粒。

[0039] 根据其他方面，多次应用区熔步骤以生产具有预定纯度的硅碎片。

[0040] 根据另一方面，在两个区熔步骤之间，可以化学蚀刻或机械处理所获得的碎片或珠粒，以去除积累在碎片表面的杂质。

[0041] 根据额外的方面，在第一区熔步骤之后，可以将所获得的硅片材、碎片或珠粒通过电磁铸造工艺(EMC)再次熔融以产生圆形或方形锭。

[0042] 根据进一步的方面，在第一区熔步骤之后，可以将所获得的硅片材、碎片或珠粒通过定向凝固工艺(DS)再次熔融以产生方形硅锭。

[0043] 根据另一方面，在第一区熔步骤之后，可将所获得的硅片材、碎片或珠粒通过熔融体精炼来进行加工，其中硅溶解于熔融铝中并且通过降低硅在熔融铝中的温度和溶解度而析出。

[0044] 根据额外的方面，在第一区熔步骤之后，可以通过简单压碎或研磨硅片材而将硅材料转化成冶金级硅(MG Si)原料。

[0045] 根据额外的方面，在区熔步骤之后具有预定纯度的硅碎片可以直接用作硅锭生产的原料。

[0046] 根据其他方面，经过滤和/或经离心的锯屑颗粒被收回以作为晶片生产的硅原料而被回收，该回收是基于至少一个区熔步骤之后的硅晶体生长方法来实现的，例如悬浮区熔法、直拉法或类单晶定向凝固法或定向凝固。

[0047] 根据另外的方面，所述离心步骤是螺杆离心步骤。

[0048] 所述离心步骤例如用固态碗式沉降离心机来实施。

[0049] 亚微米Si颗粒的糊料的剩余湿度例如低于70％、尤其是在45％-55％之间、并更具体地为50％。

[0050] 干燥步骤可以在惰性气氛、尤其是氩气或氮气下实施。

[0051] 根据进一步的方面，干燥步骤在350℃至450℃之间、尤其是390℃至410℃之间、例

如400℃的温度下实施。

[0052] 在干燥步骤之前可以进行脱氧处理，尤其是用氢氟酸。

[0053] 亚微米Si颗粒的糊料例如在所述区熔步骤之前被压实。

[0054] 压实步骤尤其包括压制或挤出所述亚微米Si颗粒糊料以获得薄板。

[0055] 区熔步骤可以在惰性气氛，尤其是氩气下实施。

[0056] 根据另一方面，区熔步骤设置为保留未熔融Si颗粒子层。

[0057] 区熔步骤期间的熔融深度设置为例如大于1mm、尤其是在10到20mm之间。

[0058] 来自金刚石固定磨料工艺的亚微米Si颗粒的基于体积的直径尤其小于500nm，尤其是在200nm与400nm之间。

[0059] 在区熔步骤之后，熔融的亚微米Si颗粒例如从一侧被冷却，以凝固成片材形式。

[0060] 在区熔步骤之后，凝固的硅片材可被回收并被打碎成硅碎片。

[0061] 这些硅碎片可被化学蚀刻或机械处理以去除杂质。

[0062] 本发明还涉及将如上所述生产的硅碎片用作用Cz直拉工艺制造硅单晶的原料以生产多晶或类单晶硅锭的用途。

[0063] 本发明还涉及一种用于生产由硅锭制成的晶片的制造方法，其包括：

[0064] -基于金刚石固定磨料工艺的切割步骤，用于将硅原材料锯切成多个晶片，所述切割步骤包括使用冷却液，所述冷却液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液，所述添加剂具有低于5体积％的浓度，其中所述制造方法还包括如前所述的处理所述冷却液的方法。

[0065] 本发明还涉及一种硅晶片生产设备，其包括：

[0066] -锯台，在该锯台中通过使用冷却液的金刚石固定磨料工艺将单晶硅锭锯切成晶片，所述冷却液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液，所述添加剂具有低于5体积％的浓度，

[0067] -冷却液处理站，其包括：

[0068] -包括带网的过滤器的预过滤区，所述网具有大小在1至20微米之间、尤其是1至3微米之间的孔，

[0069] -储存容器，其配置为用于在长于10分钟的预定时长内储存预过滤后的液体或悬浮液，以使得锯屑颗粒能够附聚而形成多个锯屑颗粒簇，所述储存容器可以包括酸分配装置，所述酸分配装置配置为将酸添加到预过滤后的液体或悬浮液中，以将其pH值设定在所述锯屑颗粒的零电荷点附近，

[0070] -离心机，其配置为用于从所储存的预过滤后的液体中产生离心滤饼和锯屑颗粒浓度低于10g/F、优选地低于1g/F的离心液。

[0071] 根据一个方面，所述硅晶片生产设备还包括：

[0072] -过滤区，其配置为用于在离心机出口处接收并过滤离心液，所述过滤区具有截留值低于500nm的膜。

附图说明

[0073] 通过阅读对以下附图的说明，将展现出其他优点和特征：

[0074] -图1是根据本发明的方法的简化流程图，

[0075] -图2是示出根据本发明的方法的一个步骤的简化截面视图，

[0076] -图3是示出根据本发明的方法的另一个步骤的简化截面视图，

[0077] -图4是示出区熔步骤的简化透视图，

[0078] -图5是示出根据第一实施例的区熔步骤的简化截面视图，

[0079] -图6是示出根据第二实施例的区熔步骤的简化截面视图，并且

[0080] -图7示出了通过根据本发明的方法生产的硅碎片的示例。

具体实施方式

[0081] 以下说明书中的实施例仅视为示例。尽管说明书涉及一个或多个实施例，但这并不必然意味着每次提及都涉及相同的实施例，或者特征仅适用于单个实施例。各种实施例的简单特征也可以组合到未明确描述的新实施例中。

[0082] 图1示出了用于处理由金刚石固定磨料切割工艺(diamond fixed abrasive cutting process)产生的冷却液以及用于从Si晶片生产工艺中回收亚微米Si颗粒的方法的简化流程图。

[0083] 图1的流程图中的步骤可以由子步骤组成。此外，一些步骤或子步骤是可选的，并且可以按其它时间顺序组合。

[0084] 根据本发明的方法适用于来自源于金刚石固定磨料切割工艺的Si晶片生产工艺的亚微米Si颗粒。

[0085] “亚微米Si颗粒”指的是其基于体积的直径小于1μm、尤其是小于500nm、且更确切地包括在200nm到400nm之间的Si颗粒。

[0086] 这些非常小的颗粒由于其尺寸小而非常难以回收。如果使用尺寸非常小的过滤器，堵塞问题会妨碍小尺寸Si颗粒的过滤。

[0087] 来自源于金刚石固定磨料切割工艺的Si晶片生产工艺的Si颗粒意味着例如它们源于为了从硅单晶或多晶材料中获得晶片而实施的金刚石线锯切工艺。

[0088] 这些颗粒可以包含在锯切工艺的悬浮液(切割液)中，这样的悬浮液还被称为Si锯屑悬浮液。该悬浮液是指在锯切工艺中使用并且在锯切步骤之后收回的冷却液。所述悬浮液或冷却液为水基溶液或水溶液。该悬浮液通常是中性的(pH＝7)或弱碱性的(pH>7)，这特别是出于安全原因以及为了防止设备腐蚀和增强硅锯屑的分散。

[0089] 由金刚石固定磨料切割工艺产生的Si锯屑悬浮液的特点是其固体成分主要由如上所述的亚微米Si颗粒构成。

[0090] Si锯屑悬浮液的主要污染物为：

[0091] -(I)金属杂质，例如源于切割线自身的镍，

[0092] -(II)来自水基切割液的切割添加剂，

[0093] -(III)在锯切期间从线上掉落的金刚石。

[0094] -(IV)来自锭/方形硅块在切片操作期间所附接的梁或支架的材料。

[0095] Si-锯屑悬浮液的硅颗粒也在它们的表面上被氧化，这是因为由于水和氧的存在而在颗粒表面上形成了氧化硅薄层。

[0096] 根据本发明，加工Si锯屑悬浮液以使得从中回收的亚微米Si颗粒可例如作为硅原料被用于悬浮区熔法或Si单晶锭的直拉(CZ)工艺或类单晶定向凝固法以生产Si单晶锭或

可替代地用于生产多晶/类单晶硅锭。回收的硅原料可以与其它硅原料混合，如西门子工艺生产的多晶硅。

[0097] 在本示例中，使用来自金刚石锯切的亚微米Si颗粒，但是在Si晶片生产工艺中的其他工艺如抛光也可以产生可回收的亚微米Si颗粒。

[0098] “金刚石固定磨料工艺”指的是将金刚石固定到加工工具(例如钢切割线)上。换言之，使用散装材料(如具有金刚石的粉末)的磨料工艺不包括在内。

[0099] 在金刚石线锯切之后，硅颗粒被分散在水基的切割液中，该切割液包含小于5体积％的添加剂，例如约2体积％的添加剂。典型的固体负载为2-5重量％。Si颗粒具有如上述的亚微米尺寸。来自金刚石锯切的悬浮液中不存在SiC颗粒。添加剂主要包含表面活性剂、润滑剂和消泡剂。

[0100] 根据第一阶段100，处理在金刚石线锯切之后收回的悬浮液，以便至少部分地分离硅颗粒(尤其是亚微米颗粒)和悬浮液的液体部分，使得液体部分中剩余的Si颗粒的浓度尽可能低。这种分离可以提供来源于金刚石固定磨料工艺的Si颗粒的糊料3(参见图2)。第一阶段100包括几个步骤。

[0101] 第一步骤100-1是从金刚石锯切切片工艺中回收Si-锯屑悬浮液，其中使用冷却液通过金刚石线将硅锭切割成硅晶片。然后在步骤100-1中收回添加了切割废料(特别是亚微米Si锯屑颗粒)的所述冷却液。

[0102] 阶段100还可以包括使用带网的过滤器进行预过滤的可选的第二步骤100-2，该网具有大小在1到20微米之间、优选地在1到3微米之间的孔，以便滤出留在悬浮液中的大颗粒。大颗粒是指尺寸大于预过滤步骤中使用的网孔的颗粒。该预过滤步骤100-2能够分离以下两种物质：一方面是预过滤后的大Si颗粒和其它类型的大颗粒例如碎屑或污染物(例如金刚石、破碎的金刚石线)，另一方面则是预过滤后的液体或包含小尺寸的锯屑颗粒的预过滤悬浮液。小尺寸颗粒是指尺寸小于预过滤步骤100-2中使用的网孔的颗粒。预过滤后的大Si颗粒可以被分类并与其它大颗粒分离，以被回收成硅锭(例如基于以下说明书中描述的用于小尺寸颗粒的工艺)。在实践中，这种分离可能难以实现，从而可能浪费在预过滤步骤中收回的大颗粒。

[0103] 阶段100还包括对应于附聚步骤的第三步骤100-3，其中将事先预过滤过或未过滤的Si-锯屑悬浮液(冷却液)在容器中储存一段预定的时长，而不添加任何絮凝剂或凝结剂。

[0104] 根据第一实施例，该第三步骤100-3包括第一子步骤100-3-1，其中将Si-锯屑悬浮液的pH值设定在锯屑颗粒的零电荷点附近。该零电荷点对应于例如6到7之间、尤其是6.5的pH值。通过加入例如碳酸、乙酸或盐酸的酸来获得这样的pH值。

[0105] 第二子步骤100-3-2是将添加了酸的Si-锯屑悬浮液在容器中储存一段预定时长，范围在10至40分钟，以使得这些亚微米锯屑颗粒能够附聚而形成基于体积的直径大于1微米的锯屑颗粒簇。

[0106] 此外，在储存子步骤100-3-2期间，可以将Si-锯屑悬浮液的温度设定在0℃与所述Si-锯屑悬浮液的表面活性剂的浊点之间，例如30℃。

[0107] 根据第二实施例，第三步骤100-3可以包括子步骤100-3-1’，其中将Si-锯屑悬浮液储存预定时长，范围在1到24小时之间，而不添加酸。的确，由于硅颗粒的氧化，将悬浮液储存在容器中足够长的时间可导致pH值变化。pH值可以变得接近这些锯屑颗粒的零电荷

点，例如在6与7之间。因此，这种pH值的变化可导致形成直径大于1微米的锯屑颗粒簇。此外，在储存步骤100-3-1'期间，可以将Si-锯屑悬浮液的温度设定在0℃与所述Si-锯屑悬浮液的表面活性剂的浊点之间，例如30℃。

[0108] 在这两个实施例中，都是由于控制了Si-锯屑悬浮液的pH值和可能地控制了其温度而创造了加速锯屑颗粒簇形成的条件，这是因为颗粒彼此之间尤其是由于范德华力、毛细力和静电力而互相吸引。

[0109] 此外，还可以在该附聚步骤100-3-2(或100-3-1')期间实现对Si-锯屑悬浮液的搅拌，以避免锯屑颗粒(在离心步骤100-4之前)沉降。

[0110] 第四步骤100-4包括对Si-锯屑悬浮液进行离心以产生包括锯屑颗粒簇的离心滤饼(或高粘度悬浮液)和主要包括悬浮液的液体部分的离心液。离心液具有低于10g/L、优选地低于1g/L的锯屑颗粒浓度。这样的浓度是通过结合附聚步骤100-3和离心步骤100-4而获得的。

[0111] 例如用也被称为螺旋离心机的固态碗式沉降离心机(未示出)来实施离心的步骤100-4。已知这样的离心机允许有效分离液体和固体。此外，相对于使用网过滤器的过滤方法，这样的离心似乎减少了在液体和固体分离期间被打碎成若干部分的簇的数量。因此增加了过滤后可回收的Si-锯屑颗粒量。

[0112] 固态碗式沉降离心机具有包括碗的连续单元，该碗具有用于有效分离和澄清悬浮液的圆柱形部分和用于对分离出的固体进行有效脱水的锥形部分、传送器(螺杆)和为碗和传送器之间提供差分速度的齿轮单元。这种固态碗式沉降离心机的实例在专利ER0199929中有所描述，并且以Flottweg(注册商标)进行销售。然后，可以通过应用区熔步骤，随后应用悬浮区熔法、直拉法或类单晶定向凝固法将所获得的离心滤饼进行回收，如在以下方法步骤中所公开的那样。

[0113] 还可以应用两个另外的可选的步骤100-5和100-6，它们分别是交叉过滤步骤和超离心步骤。

[0114] 交叉过滤步骤100-5是指用截留值低于500nm的膜过滤从离心步骤100-4中收回的离心液。该膜例如用包含氧化铝(Al_2O_3)的陶瓷管制成。第五步骤100-5产生主要包括离心液的液体部分的膜渗透物和包括尺寸(直径)大于第五步骤100-5中使用的过滤器的截留值的颗粒的膜截留物。膜渗透物可以作为硅材料锯切步骤的冷却液再利用。在这种情况下，可以通过添加氨或氢氧化钠来修复膜渗透物，以将其pH值增加至对应于冷却液的初始值，例如7.5的pH值。通过应用区熔步骤，随后应用悬浮区熔法、直拉法或类单晶定向凝固法可以将在膜截留物中收回的锯屑颗粒进行回收，如在以下工艺步骤中所公开的那样。

[0115] 第六步骤100-6是指在离心机中对膜截留物的超离心步骤，用于过滤第五步骤100-5中收回的膜截留物。然后可以将超离心液体作为硅材料锯切步骤的冷却液而再利用。在这种情况下，可以通过添加氨或氢氧化钠来修复超离心液，以将其pH值增加至对应于冷却液的初始值，例如7.5的pH值。可替代地，可将超离心液在交叉过滤步骤100-5的膜中再循环。可以通过应用区熔步骤，随后应用悬浮区熔法、直拉法或类单晶定向凝固法将从超离心滤饼中收回的锯屑颗粒进行回收，如在以下工艺步骤中所公开的那样。

[0116] 因此，步骤100-4以及可能的步骤100-5和100-6能够实施更好的过滤或分离，其中在锯切步骤之后收回的悬浮液的亚微米颗粒的大部分可以在不使用絮凝剂或凝结剂的情

况下与液体部分分离，以使得收回的液体部分可以在晶片制造工艺中作为冷却液而被再利用，如以下说明书所描述的那样(液体不被絮凝剂或凝结剂污染)。

[0117] 第七步骤100-7包括将从第四步骤100-4和/或第六步骤100-6收回的离心滤饼干燥以回收已过滤的大Si颗粒。在步骤100-2中收回的大颗粒也可以用于该步骤和以下步骤中。

[0118] 所收回的离心滤饼可以相当于Si颗粒的糊料3，其中亚微米Si颗粒的糊料的剩余水分例如低于70％、尤其是在45％-55％之间并且更具体地为50％。

[0119] 干燥步骤100-7提供了一种硅粉，其可以用于现有技术中已知的多晶硅或硅晶片生产技术中，或者可以用于如说明书的以下步骤中所描述的区熔法中。干燥的硅粉末还可用于其它应用，例如用作铝的合金元素。

[0120] 在步骤100-8中，可以将所获得的离心滤饼或硅糊料施加到具有机械支撑功能的衬底5上(有或没有预先干燥)。这在图2中以简化的方式示出。

[0121] 衬底5应当由不会与Si颗粒或硅相互作用的材料制成。此外，即使经受高温度梯度，它也应当保持自身形状。衬底5可以是刚性的或柔性的。在后一种情况下，它可以被实现为例如传送带。衬底5可以由例如石墨、碳化硅、二氧化硅或氧化铝制成。可以设置一种防止硅与衬底5相互作用的涂层。

[0122] 第二阶段200是对在步骤100-2、100-4或100-6(或100-7)中得到的离心滤饼或硅糊料(或硅粉)进行回收，将Si颗粒的糊料3成形为如图2中简化所示的层7。

[0123] 在步骤200-1中，使糊料3成形，这是指例如将糊料施加到衬底5上，以形成厚度至少为10mm、但优选地在20-25mm之间的层7。

[0124] 可选地，可以在步骤200-2中进行去氧化处理，尤其是可以用氢氟酸进行去氧化处理。

[0125] 然后在步骤200-3中，例如在烘箱中并在惰性气氛进一步干燥层7，尤其是氩气或氮气下，并且在350℃至450℃之间、尤其是390℃至410℃之间、例如400℃的温度下进行干燥。

[0126] 可选地，然后在步骤200-4中，经干燥和成形的层7被压实，如在图3中可见，具体地通过压板6(见箭头8)或挤出所述Si颗粒的糊料3以获得例如薄板。

[0127] 如图4、5和6所示，将区熔步骤200-5应用到所述衬底5上的经干燥和成形的Si颗粒层7上。在惰性气氛、尤其是在氩气下进行此区熔步骤200-5。

[0128] 在对经干燥和成形的层7进行区熔时，Si颗粒在狭窄的范围中被熔融并且引起硅颗粒的凝固以形成凝固的硅片材10。

[0129] 区熔的优点是表面积-体积比高，从而允许有效的传热和熔融。

[0130] 为此，在承载有经干燥和成形的Si颗粒层7的衬底5前方设置例如带状加热器元件9，并且将衬底5例如相对于带状加热器元件9沿箭头11方向移动。衬底5相对于带状加热器元件的移动速度可以在10到1000mm/min的范围内。

[0131] 带状加热器元件9可以包括卤素发射器，该卤素发射器具有将所产生的热量导向该经干燥且成形的Si颗粒层7的光学集中器。带状加热器还可以是SiC或石墨的细丝/棒/窄距蛇形加热器。

[0132] 如图5和图6所示，在带状加热器元件9下方建立了局部性良好的熔融区13。

[0133] 根据几个参数，特别是所发射的热辐射的形状、衬底5相对于带状加热器元件9的移动速度以及如稍后将解释的定位良好的冷却装置(如气体喷嘴15或散热器——可以从一侧(顶侧或底侧)冷却熔融区13中熔融的硅)，可以控制熔融区13的形状和延伸端部深度(extent end depth)d。

[0134] 创造良好限定的温度曲线(temperature profile)可以精确地控制熔融并且尤其是凝固。

[0135] 在该区熔步骤过程中的熔融深度d被设置为大于1mm，尤其是约10-20mm，但小于层7的总厚度T。

[0136] 实际上，区熔步骤200-5配置为留出未熔融的Si颗粒子层7S，其厚度(T-d)例如大于0.1mm、尤其是1-2mm。这便于在凝固的硅冷却后，从衬底5分离凝固的硅。

[0137] 温度曲线控制热流并因此控制液固界面的形状、熔融硅的凝固方向以及限定微观结构和晶粒尺寸的成核。

[0138] 在图5中，冷却气体喷口15位于顶面。在这种情况下，热量主要从顶部被提取，而凝固可以从熔体表面的顶部开始，并且朝衬底5的方向朝向层7的未熔融部分进行。可以使用另一种散热器或热提取装置来代替冷却气体。

[0139] 在这种情况下，杂质将通过偏析被输送到硅片材10的底部，硅片材10是熔融区13之后凝固而形成的。在冷却之后，凝固的Si片材10在其边界处富集有杂质，这些杂质可以通过化学方式，如蚀刻去除，或者以机械方式处理。剩余的硅片材10的杂质含量比Si颗粒的原始糊料3更低并且可以被进一步加工，如打碎成碎片或颗粒。

[0140] 在图6中，散热器或冷却气体喷口15位于底面上。在这种情况下，热量主要从底部被提取，并且凝固可以从熔体的底部与未熔融的硅颗粒的界面处开始。这将导致柱状晶粒的生长，这是因为未熔融的粉末层将导致成核。最后凝固的硅熔体可以被困在单个晶粒之间并且作为小的珠粒或液滴被排出至硅表面。这种硅材料具有高浓度杂质并且可以随后以机械方式(例如筛分或通过其他方法)被去除。

[0141] 对温度曲线的控制还允许控制固液界面处的温度梯度。通过避免过度冷却的硅熔体，急剧的温度梯度可以防止熔化的硅在结晶期间的树枝状生长。这对于凝固过程中杂质的偏析是有利的。

[0142] 控制温度曲线的另一方面作用是调整凝固的硅的微观结构和晶粒尺寸的能力。如果硅材料后来被打碎，则晶粒尺寸与获得的颗粒尺寸直接相关。晶粒之间的区域可以富集杂质。这些杂质可以通过洗涤颗粒并同时用蚀刻(如在工业中通常用硝酸/氢氟酸进行的)而被去除。因此，在凝固过程中对微观结构的控制能够控制凝固的硅中的杂质分布。

[0143] 在区熔中，形成片材的硅颗粒可以被快速地冷却到低于杂质的反向扩散不再发生的温度。值得注意的是，工业中常用的基于坩埚的偏析方法中这无法实现。

[0144] 由于氧气也可以在熔融期间蒸发，区熔步骤200-5不仅固结Si颗粒，而且还代表第一清洁步骤。

[0145] 在区熔步骤后，在步骤200-6中，凝固的硅被回收并被打碎成碎片18(也参见图7)。

[0146] 如上所述，这些硅碎片18可以在步骤200-7中被化学蚀刻或以机械方式处理，以去除积累在碎片表面的杂质。

[0147] 这些硅碎片18现在具有高附加值并且被认为是太阳能级硅，这是因为它们可以直

接用作尤其是CZ直拉工艺或生产多晶或类单晶硅锭的原料。确实，所获得的硅片材、碎片或珠粒的益处在于其具有高填充系数并且可以更有效地在坩埚中熔融。

[0148] 取决于由金刚石固定磨料工艺产生的Si颗粒的糊料的独特组成，如果硅的纯度与预定的纯度水平不匹配，则可能需要进一步精炼或偏析步骤(对应于例如额外的区熔步骤)以去除金属杂质。该进一步的精炼或偏析步骤可以在如上所述的步骤200-5、200-6或特别是200-7的其中之一之后进行。

[0149] 在区熔步骤200-5之后，回收的硅中存在着浓度足够低的例如硼或磷的掺杂质。

[0150] 有几种精炼或偏析的可能性，例如以下作为非限制性实例提及的可能性：

[0151] 1)将通过区熔步骤200-5获得的硅片材、碎片或珠粒再次熔融而进行二次区熔步骤200-5，可直接在第一区熔步骤200-5之后，但优选地是在步骤200-7中以化学蚀刻或以机械方式处理了碎片18以去除积累在碎片表面的杂质之后。

[0152] 2)可将通过区熔步骤200-5获得的硅片材、碎片或珠粒通过电磁铸造工艺(EMC)再次熔融以产生圆形或方形锭。从该锭可以获得太阳能级硅。

[0153] 3)可将通过区熔步骤200-5获得的硅片材、碎片或珠粒通过定向凝固工艺(DS)再次熔融以产生方形硅锭。

[0154] 4)可将通过区熔步骤200-5步骤获得的硅片材、碎片或珠粒通过熔融体精炼进行加工。在该工艺中，硅被溶解在熔融铝中并通过降低硅在熔融铝中的温度和溶解度而析出。这种工艺已在专利US8562932B2中被公开。

[0155] 5)在区熔步骤200-5之后，可通过简单压碎或研磨硅材片而将硅材料转化成冶金级硅(MG Si)原料。该材料可以被重新引入到标准西门子工艺的流化床反应器(FBR)氢氯化反应中。

[0156] 因此，如上公开的方法允许从金刚石固定磨料工艺，尤其是切片和切割产生的Si晶片生产工艺中非常有效地回收亚微米Si颗粒，并且克服了由于其热导率低和颗粒表面上存在氧化硅所导致的亚微米硅颗粒粉末的熔融困难。

[0157] 本发明还涉及一种用于生产由硅锭制成的晶片的制造方法，其包括：

[0158] -基于金刚石固定磨料工艺的切割步骤，用于将硅原材料锯切成多个晶片，所述切割步骤包括使用冷却液，该冷却液是包含锯屑颗粒和诸如表面活性剂、润滑剂、消泡剂的添加剂的水溶液，所述添加剂具有低于5体积％的浓度。该切割步骤可以在锯台中完成。

[0159] 该制造方法还包括如先前所描述的对所收回的冷却液或悬浮液的处理，以便回收该悬浮液的Si锯屑颗粒，并且可能地回收该悬浮液的液体部分以在切割步骤中将其作为冷却液再利用。

[0160] 对悬浮液的处理可以在冷却液处理站中实现。所述冷却液站例如包括：

[0161] -包括带网的过滤器的预过滤区，该网具有大小在1至20微米之间内的孔，

[0162] -储存容器，其配置为用于在长于10分钟的预定时长内储存所述预过滤后的液体，以使得锯屑颗粒能够附聚而形成多个锯屑颗粒簇，所述储存容器可以包括酸分配装置，所述酸分配装置配置为用于将酸添加到所述预过滤后的液体中，以将其pH值设定在所述锯屑颗粒的零电荷点附近，

[0163] -离心机，其配置为用于从所储存的预过滤后的液体产生离心滤饼。

[0164] -过滤区，其配置为用于在离心机的出口处接收并过滤离心液，所述过滤区具有截

留值低于500nm、优选地低于200nm的膜。

[0165] 因此，本发明能够分离晶片锯切工艺中使用的冷却液的液体部分和锯屑颗粒，以及一方面将收回的液体部分作为冷却液再利用，并且回收Si锯屑颗粒、尤其是亚微米颗粒。这种分离和回收的实现，得益于利用附聚步骤形成尺寸大于1微米的亚微米颗粒簇，并结合离心步骤以分离附聚物和液体部分而不破坏在附聚步骤期间形成的键。这种硅回收工艺能够减少浪费的Si颗粒的量，并且这种液体回收工艺能够减少用于锭和晶片切割所需的水量。因此，这些回收方法导致硅晶片的总体生产成本的降低，并且往往会降低晶片生产对环境的影响。

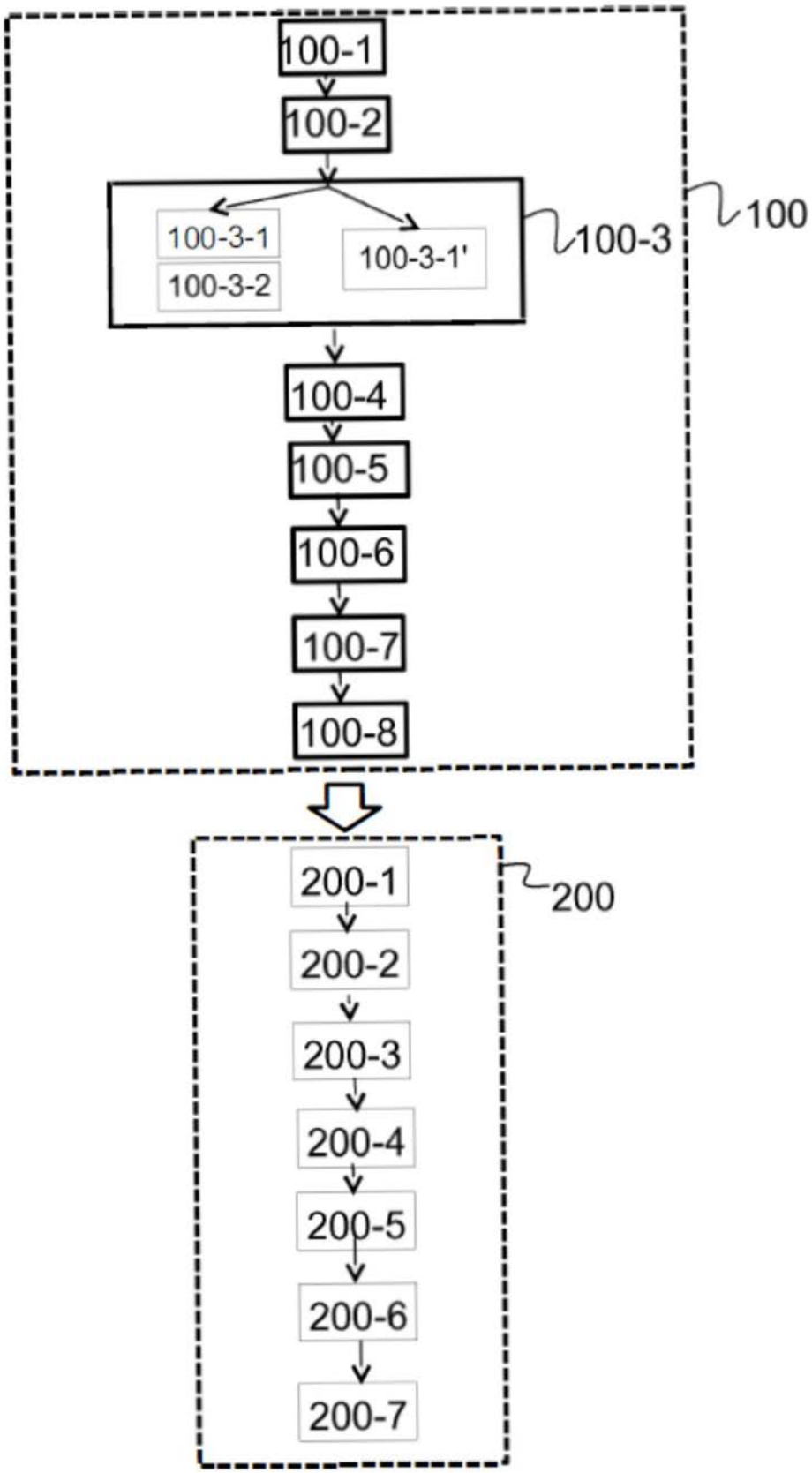

100-1
100-2
100-3-1
100-3-2
100-3-1'
100-3
100
100-4
100-5
100-6
100-7
100-8
200-1
200-2
200-3
200-4
200-5
200-6
200-7
200

图1

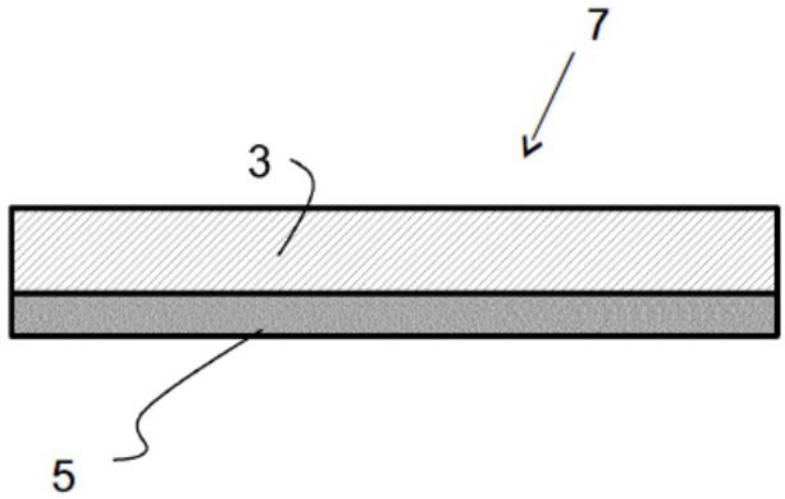


图2

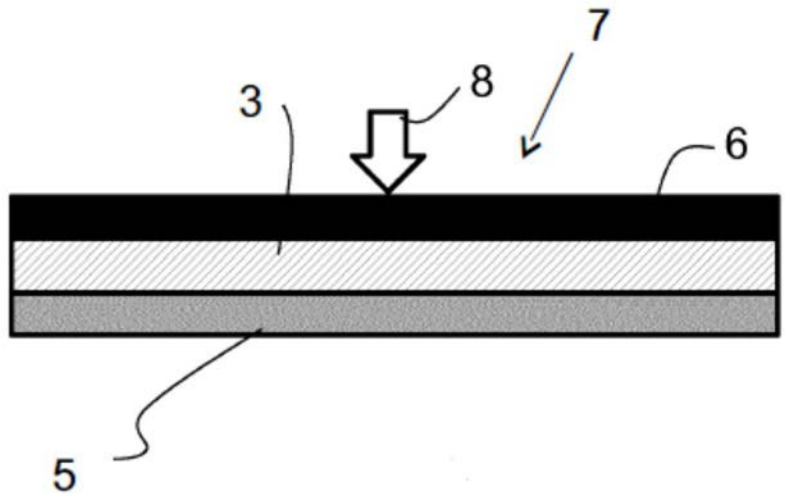


图3

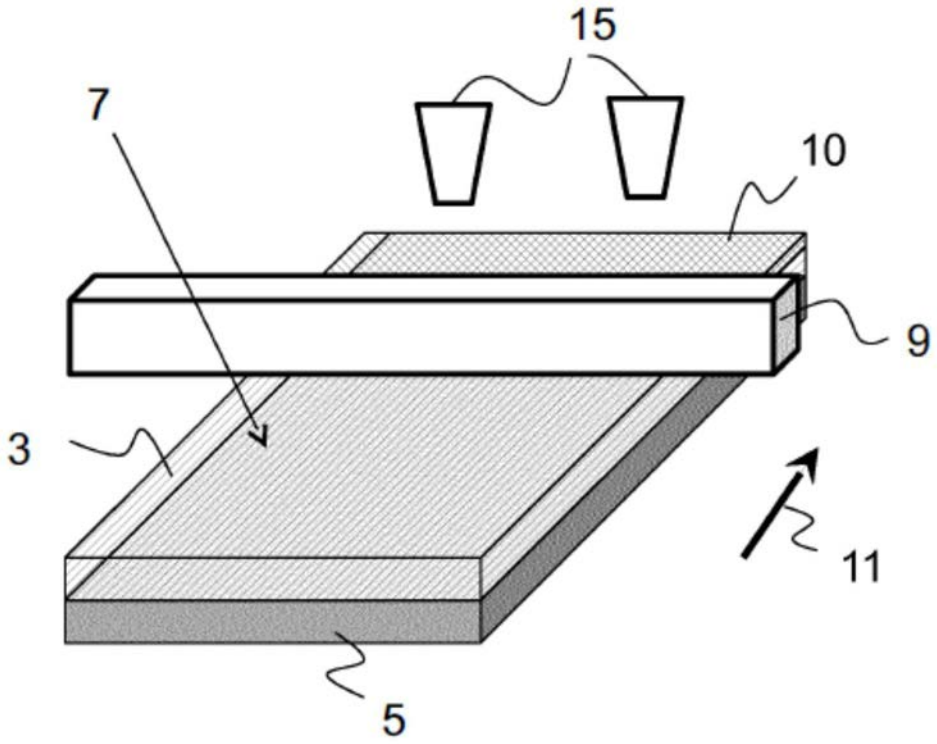


图4

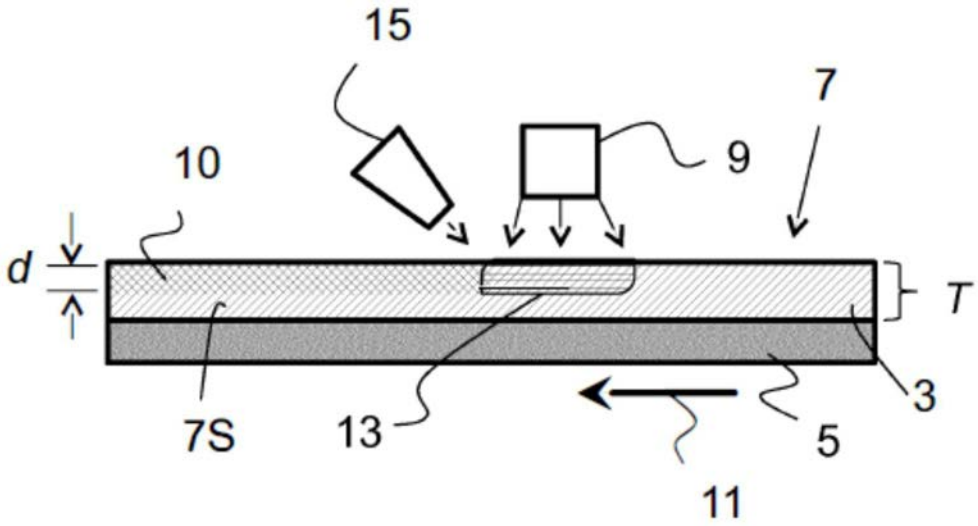


图5

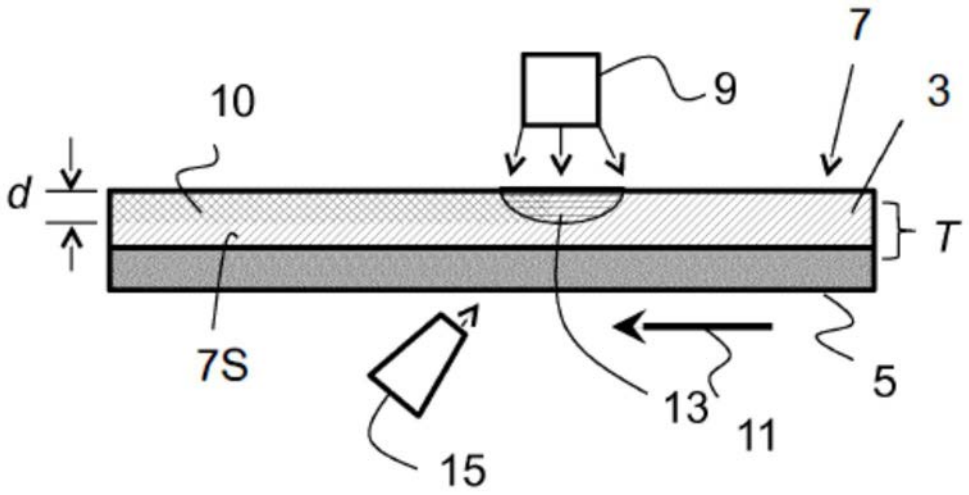


图6

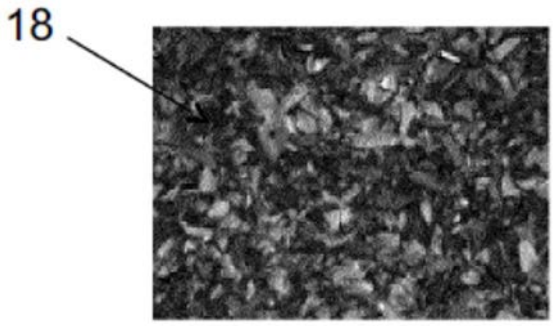


图7