

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99808051.9

[51] Int. Cl.

B28D 1/02 (2006.01)

B01D 21/26 (2006.01)

B01D 37/04 (2006.01)

B03B 9/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1280077C

[22] 申请日 1999.7.1 [21] 申请号 99808051.9
[30] 优先权
[32] 1998. 7. 1 [33] IT [31] RM98A000439
[86] 国际申请 PCT/US1999/014978 1999.7.1
[87] 国际公布 WO2000/001519 英 2000.1.13
[85] 进入国家阶段日期 2000.12.29
[71] 专利权人 MEMC 电子材料有限公司
地址 意大利诺瓦拉
共同专利权人 嘉尔宝服务有限公司
[72] 发明人 C·加瓦塔利 G·弗莱加科莫
审查员 孟丽燕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 段承恩

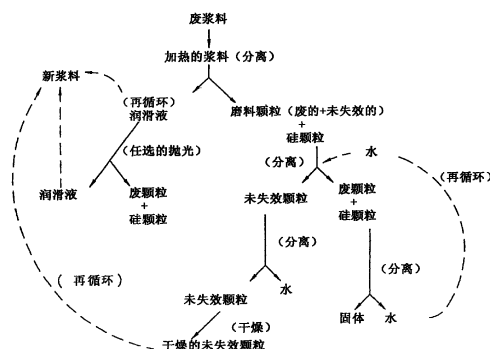
权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称

废乙二醇基浆料的分离、再生和重新使用的方法

[57] 摘要

一种分离、回收和重新使用废弃的在从硅锭上切硅晶片过程中所用的浆料中的各成分的方法，在该方法中，降低废浆料的粘度，把浆料的润滑液成分与固体分离并收集，所收集的润滑液成分适合于在新浆料的制备过程中重新使用，而没有必要进行任何额外的分离步骤。另外，可以收集所分离的固体，并进一步分离成未失效的磨料颗粒成分和废产物部分，未失效的磨料颗粒成分适合于在新浆料的制备过程中重新使用，废产物含有硅颗粒和废磨料颗粒。



1. 一种处理在从硅锭上切硅晶片过程中产生的废浆料的方法，所述浆料包含磨料颗粒成分和润滑液成分，使得可以回收至少所述润滑液成分并且在制备新浆料中重新使用，所述方法包括：

把所述废浆料加热，降低粘度；

把所加热的浆料分离成液体部分和固体部分，所述液体部分包含润滑液成分；和

收集所分离的液体部分，所述液体部分可以在新浆料的制备过程中重新使用，而无需进一步分离。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，把所述废浆料加热，使粘度降低到在约 0.055-0.15 Pa·S 范围内的值。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述润滑液成分是聚乙二醇。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中，通过过滤把所加热的浆料分离成液体部分和固体部分。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中，向所述固体部分加入水，形成固体/液体混合物，所述固体部分包含硅颗粒和磨料颗粒成分，所述磨料颗粒成分还包含废磨料颗粒成分部分和未失效的磨料颗粒成分部分。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中，所述固体/液体混合物中总固体含量范围为约 20 - 30 克/升。

7. 根据权利要求 5 的方法，其中，把所述固体/液体混合物分离成废产物和回收产物，所述废产物包括所述硅颗粒和所述废磨料颗粒成分部分，所述回收产物包含所述未失效磨料颗粒成分部分。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中，使用旋流分选机分离所述固体/液体混合物。

9. 根据权利要求 7 的方法，其中，从所述回收产物中除去水，以收集所述未失效磨料颗粒成分部分，所述未失效磨料颗粒成分部分在所述新浆料的制备中可重新使用。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中，所述未失效磨料颗粒成分部分

的硅颗粒含量小于约 2 重量%。

11. 一种处理从硅锭上切硅晶片过程中产生的废浆料的方法，所述浆料包含磨料颗粒成分和润滑液成分，所述方法使得可以回收至少所述磨料颗粒成分并且在制备新浆料时重新使用，所述方法包括：

把所述废浆料加热，降低粘度；

把所加热的浆料分离成液体部分和固体部分，所述固体部分包含硅颗粒和磨料颗粒成分，所述磨料颗粒成分还包含废磨料颗粒成分部分和未失效磨料颗粒成分部分；

把所述固体成分与水混合，形成固体/液体混合物；

把所述固体/液体混合物分离成废产物部分和回收部分，所述废产物部分包含所述硅颗粒和所述废磨料颗粒成分部分，所述回收部分包含所述未失效磨料颗粒成分部分；并

并将未失效磨料颗粒成分部分从回收部分中分离，在所述新浆料的制备过程中重新使用。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中，加热所述废浆料，使所述浆料粘度降低到在约 0.055-0.15 Pa·S 的值。

13. 根据权利要求 11 的方法，其中，所述润滑液成分是聚乙二醇。

14. 根据权利要求 11 的方法，其中，所述固体/液体混合物的固体含量范围约为 20 - 30 克/升。

15. 根据权利要求 11 的方法，其中，使用旋流分选机分离所述固体/液体混合物。

16. 根据权利要求 11 的方法，其中，通过在回收部分中从水中分离磨料颗粒成分部分，把未失效的磨料颗粒成分部分从回收部分中分离出来。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中，在分离之后，干燥所述未失效磨料颗粒成分部分到残余水含量小于约 1000 ppm。

18. 根据权利要求 17 的方法，其中，未失效的磨料颗粒成分部分含有小于约 2 重量%的硅颗粒。

19. 根据权利要求 16 的方法，其中，在分离之后，干燥未失效磨料

颗粒成分部分到残余水含量小于约 500 ppm。

20. 根据权利要求 19 的方法，其中，所述未失效磨料颗粒成分部分含有小于约 2 重量%的硅颗粒。

废乙二醇基浆料的分离，再生和重新使用的方法

技术领域

本发明一般涉及一种用于硅晶片制备过程中的磨料浆料的再生方法。更具体而言，本发明涉及一种在对单晶硅或多晶硅锭切片制备硅晶片中使用了对废浆料的成分进行分离的方法，使得其中希望的磨料颗粒和润滑或冷却液可以重新使用。

背景技术

首先，通过沿垂直于其轴的方向切片从单晶或多晶硅锭获得硅晶片。典型地，通过线锯完成切片操作，其中硅锭与往复的线接触，同时将含有磨料颗粒的浆料供应到硅锭与线之间的接触面上。传统的线锯浆料一般含有润滑或冷却液，例如，矿物油或某些水溶性液体（例如，聚乙二醇，或“PEG”），和磨料颗粒，如碳化硅。

在切片操作过程中，形成硅颗粒，这些硅颗粒混入浆料中。当浆料中硅颗粒浓度增大时，切片操作效率降低。最终，浆料变成无效的，或“废的”，必须废弃。典型地，废浆料通过焚化处理或通过废水处理设备处理。然而，燃烧这些浆料可能产生二氧化碳，而把这种浆料送入废水处理设备一般导致污泥的形成，这些污泥必须以填埋的形式处理。因此，从环境的角度来说，两种处理方法都是不适宜的。所以，希望的是消除或明显减少产生这种废物的量。

除了环境方面的不利结果和处理废浆料相关的成本之外，由于所述浆料一般过早地被处理，也增大了硅晶片生产成本。更具体地，浆料中的磨料颗粒被切片操作“消耗”（即，磨损到太小的尺寸，不能有效切片）的速率通常比浆料受硅颗粒污染的速率小得多。此外，典型润滑或冷却液的使用寿命几乎完全受硅颗粒的积聚支配；即如果不是因为浆料中硅颗粒浓度增加，润滑或冷却液可以使用更长的时间。因此，一旦浆料中硅颗粒的浓度太高，即使大量的磨料颗粒和润滑液或冷却液仍然有用，

浆料一般将被废弃。

由于上述原因，一直需要对于可以用于从浆料中分离出硅颗粒，从而使得磨料颗粒和润滑或冷却液能够重新使用的方法。这样的方法将减少与硅锭切片相关的制造成本。此外，这样的方法将减少排放到环境中的废产物和/或废副产物的量。

发明内容

在本发明的若干目的和特征中，可以注意到，提供了一种延长在硅锭切片过程中所用浆料的成分的使用寿命的方法；提供这样一种方法，其中通过把这些成分与废浆料分离而再生这些成分；提供这样一种方法，其中，通过把润滑或冷却液与浆料中的固体分离，可以有效地再生润滑或冷却液；提供这样一种方法，其中，通过把磨料颗粒与硅颗粒、废颗粒和其它浆料中的颗粒污染物分离可以再生磨料颗粒；提供这样一种方法，其中，把再生的润滑或冷却液和再生的磨料颗粒重新引入到硅晶片制造过程中；提供这样一种方法，其中，减少了必须废弃的废物量；并且提供这样一种方法，其中，降低生产硅晶片的成本。

因此，简言之，本发明涉及一种处理废弃的在硅锭切割成硅晶片中所用浆料的方法，所述浆料包含磨料颗粒成分和润滑液成分，使得至少所述成分之一可以回收并在制备新浆料中重新使用。本方法包括加热废浆料，来降低粘度，然后将加热的浆料分离成液体部分和固体部分。收集包含润滑液成分的液体部分并且在新浆料的制备中重新使用而不用进一步分离。

本发明还涉及一种处理废弃的在从硅锭切割硅晶片中所用浆料的方法，所述浆料包含磨料颗粒成分和润滑液成分，使得至少所述成分之一可以回收并且在新浆料的制备中重新使用。该方法包括加热废浆料以减少粘度，并把加热的浆料分成液体部分和固体部分，所述固体部分含有硅颗粒和磨料颗粒成分，所述磨料颗粒成分还含有废磨料颗粒成分部分和未失效的磨料颗粒成分部分。所述固体成分与水混合形成一种固/液混合物，然后把这种混合物分成废产物部分和再循环部分，废产物部分包含硅颗粒和废磨料颗粒成分部分，再循环部分含有未失效的磨料颗粒成

分部分。然后，把未失效的磨料颗粒成分部分从再循环部分中分离出来，用于在新浆料的制备过程中重新使用。

本发明的其它目的和特征部分是显而易见的，部分将在下文中指出。
附图说明

图 1 是详细描述可以根据本发明使用的用于分离适合于在硅锭切片过程中所用浆料中重新使用的成分的各步骤的一个实例的流程图，其中的一些步骤是任选的。

具体实施方式

为了减少由标准硅片生产过程产生的废物量，并总体减少与硅片生产相关的成本，希望的是再生或再循环在硅锭切片获得硅晶片过程中产生的废磨料浆料。更具体地，希望的是从所说浆料的残余物中分离仍然适合于晶锭切片的那些浆料成分（即，冷却或润滑液和未失效的磨料颗粒），并用它们制备新浆料。

应该注意，本文所用的下列短语或术语具有给定的含义：“废浆料”是指一种实质上不再适合于从硅锭切割硅晶片的浆料，例如，由于无法接受的高粘度或高硅颗粒浓度的原因；“废磨料颗粒”是指由于切片过程磨损的结果而具有一般不再适用于从硅锭切割硅晶片的直径或尺寸的磨料颗粒；“未失效磨料颗粒”是指在废浆料中的仍然适合于从硅锭切割硅晶片的磨料颗粒；“粘度”是指浆料的动态粘度，它是利用该领域中常见的方法在浆料流动时测定或测量的粘度。

如上所述，在使用过程中，切片浆料的粘度增大，通常在约 20℃ 时粘度达到约 0.7 Pa·S（帕·秒）（700 cps（厘泊））或更高，这至少部分是由于浆料中颗粒物（例如硅颗粒）的积聚。废浆料的高粘度阻止颗粒污染物与基础润滑或冷却液和没有被切片过程消耗的磨料颗粒轻松分离，因此使任何分离、回收和重新使用这些浆料成分的尝试变得复杂。

本发明的方法涉及这些问题，并且提供容易并有效地使废固体（即硅颗粒和废磨料颗粒）与那些可以重新使用的浆料成分（即润滑或冷却液以及未失效的磨料颗粒）相离的方法。一般参考图 1，根据本发明的方法，首先把废浆料的粘度降低到允许基本上所有固体物质（即废固体和未失

效的磨料颗粒)与润滑或冷却液分离的水平。通过加热浆料使废浆料的粘度降低,浆料加热达到的准确温度至少部分是浆料组成的函数。例如,通常聚乙二醇基的润滑或冷却液被用作浆料的“悬浮介质”。在这种情况下,一般把废“乙二醇”浆料加热到至少约 50℃,更优选的是至少约 75℃,仍然更优选的是至少约 100℃。最优选的是把浆料加热到刚好低于乙二醇基流体的沸点的温度,或者加热到刚好低于乙二醇基流体开始降解的温度。虽然达到所需温度时可以进一步处理所述浆料,但是通常保持所述温度约 10, 20, 30 分钟或更多。而且,为了有助于传热,可以任选地使用搅拌来加速加热过程。

应该注意的是,浆料的加热温度可以不同于本文所述的,但是不违反本发明的方法。例如,一般来说,最优选的是把浆料加热到刚好低于特定润滑或冷却液的沸点或降解温度的温度,使液体与固体物质能最有效且基本上完全分离。然而,用于盛装、传输和把固体从液体中分离(或者反之)的设备,不可能承受这样的温度,在这种情况下,必须降低温度或改变所使用的设备。

还应该注意的是,在优选的实施方案中,直接加热所述浆料;即,在加热之前不用水或其它的溶剂稀释所述浆料。这样的方法是优选的,因为在基础液体与固体物质分离时,所述液体适合于在硅锭切片浆料中重新使用而不用进一步分离或加工。然而,所说浆料的粘度也可以降低,例如通过加水或某些其它合适溶剂(例如用于乙二醇基浆料的甲醇)。如果用这种方式稀释所述浆料来降低粘度,那么仍然可以加热,或直接加热稀释的浆料或先加热所加入的溶剂。然而,在使用溶剂时,典型地,在硅锭切片浆料中重新使用之前,所得的润滑或冷却液也必须是浓缩的(例如,通过蒸馏)。

到目前为止的实验表明,一旦废浆料的粘度降低到约 0.2 Pa·S (200 cps) 或更低时(利用该领域中常见的方法测量动态粘度进行确定,温度在约 50℃到约 80℃之间),可以将固体物质与基础润滑或冷却液分离。优选地,废浆料的粘度降低到约 0.05-0.2 Pa·S (50 - 200 cps)。更优选地,废浆料的粘度降低到约 0.055-0.15 Pa·S (55 - 150 cps)。仍然

更优选地，废浆料的粘度降低到约 $0.06-0.1 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ ($60 - 100 \text{ cps}$)，而甚至更优选地，废浆料的粘度降低到约 $0.07-0.08 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ ($70 - 80 \text{ cps}$)。最优选地，废浆料的粘度降低到能够使液体与固体物质最有效和基本上完全分离的水平。

在浆料的粘度降低之后，使浆料中的固体物质与润滑或冷却液分离。可以使用任何分离非常小直径（即，约 5 微米，3 微米，1 微米或更小）固体的方法，假设它能够承受加热浆料达到的温度。然而，优选地，所使用的方法是一种一般产生干燥固体的方法；即，不需要为了除去基本上所有液体的而进行进一步分离方法。热浆料的过滤，更优选的是真空过滤，是用来分离固体与基础液体的方法的实例。

过滤一般包括采用使热浆料通过至少一个筛网，如聚乙烯筛网，把热浆料分离成液体成分和固体成分，所述筛网的孔或网格尺寸足以将基本上所有的固体从液体中除去。例如，典型的是孔或网格尺寸小于约 5 微米，优选的是小于约 3 微米，更优选的是小于约 1 微米的筛网，用于真空过滤。

根据本方法，由于分离产生的滤液，或液体部分可以直接再循环进入硅晶片制造过程，用作硅锭切片浆料的润滑或冷却液而不需要进行任何附加分离或处理步骤。然而，如果滤液的粘度不在约 25°C 时为约 $0.08-0.1 \text{ Pa} \cdot \text{S}$ ($80 \text{ cps} - 100 \text{ cps}$) 的优选范围之内，可以使用附加的步骤。例如，如果需要，可以进行一个任选的“抛光 (polishing)”或“澄清”步骤，其中液体部分经过附加的分离步骤，以便除去非常小的或细的颗粒。同样，如果加入溶剂来降低废浆料的粘度，如上所述，为了在重新使用之前获得润滑或冷却液，液体成分可能要求进行浓缩，如通过蒸馏。

进一步处理分离得到的固体部分，以便将未失效的磨料颗粒（即，先前经过切片过程其直径没有减少太多的颗粒）与硅颗粒和废磨料颗粒（即，颗粒经过切片过程磨损到过于小的直径，不能进一步使用）分离。为了促进那些适合于重新使用的磨料颗粒的分离，把来自初始分离的固体部分在液体中稀释，例如水中，能够形成两种不同固体悬浮液。更具体地，把固体部分与液体（如水）混合，以便形成一种含有未失效的磨

料颗粒，例如碳化硅的悬浮液，和含有硅颗粒和废磨料颗粒以及其它可能存在的颗粒污染物的第二种悬浮液。

典型地，向所述固体部分中加入水直至固体含量约为 10 – 100 g/L (克/升)，优选的是约 15 – 50 g/L，最优选的是约 20 – 30 g/L。另外，可以通过该领域中常见的装置（如旋转桨叶式混合机、超声波、循环、或气体鼓泡/注射）搅拌这种固体/液体混合物，进一步帮助希望的固体（即磨料颗粒）与不希望的固体（即硅颗粒和废磨料颗粒）分离，并形成两种单独的悬浮液。

然后，把这种固体/液体混合物分离成两种悬浮液，第一种悬浮液含有较重的或大的颗粒，第二种悬浮液含有较轻的或小的颗粒。可以通过该领域中任何已知的能够根据重量或尺寸分离颗粒的装置（如旋流分选机、沉降离心机、过滤离心机或过滤器（与具有用于必要选择性的合适孔隙尺寸的滤布结合））完成分离。然而，优选的是，这种分离通过旋流分选机完成，由于其较低的成本和耐用性，旋流分选机是优选的（例如，见德国的 AKW 的 RWK810 型号）。

一般来说，在旋流分选机中，含有比预定重量轻的固体颗粒的液体从上出口排出，而含有其重量等于或重于预定重量的颗粒的液体从下部出口排出。在本发明中，预定的重量对应于使得可重新使用的磨料颗粒与硅颗粒和废颗粒的分离可以进行的尺寸的颗粒，相对于所述磨料颗粒，所述废颗粒的直径小得多。因此，在固体/液体混合物分离后，留下两种悬浮液。第一种悬浮液包含适合于在硅锭切片浆料中重新使用的磨料颗粒，而第二种悬浮液含有硅颗粒和废磨料颗粒。

为了获得在晶片制造过程中重新使用的磨料颗粒，进一步处理第一种悬浮液，其中，除去液体。通过该领域中任何常用的方法，如过滤或离心分离可以把磨料颗粒从该第一种悬浮液中分离出来。如果例如，要干燥磨料，因为除去多余的液体作用是缩短干燥时间，这种进一步浓缩是优选的。可以通过该领域中任何常用的方法，例如，把过滤出的固体放在真空干燥箱内，进行干燥。然而，由于碳化硅磨料颗粒形成较大块的固化材料的趋势，优选的是在干燥过程中，周期性地移走收集的颗粒。

应该注意,在加热干燥磨料颗粒时,优选的是使用尽可能高的温度(即尽快干燥所述固体的温度),但不引起在任何残留的硅颗粒与存在的氧之间发生反应形成氧化硅。因此,优选的是,在约 75℃ - 200℃之间的温度干燥磨料颗粒,更优选的是在约 100 - 150℃。虽然干燥时间可以变化,例如取决于除去的液体和干燥方法,但是,典型的是干燥将继续到只留下痕量的或更少的液体。例如,如果使用水形成所述固体/液体混合物,典型的是,将干燥所述磨料固体直到水含量小于约 5000 ppm(每百万份中的份数),优选的是小于约 1000 ppm,最优选的是小于约 500 ppm,通过该领域中常见的方法测定(如通过 Karl Fischer)。

低的水含量是希望的,因为水的存在作用是降低所得浆料(其中使用所回收的磨料颗粒)的粘度。水还阻碍浆料保持固体为悬浮状态的能力。此外,浆料中水的存在可能导致磨料颗粒(如碳化硅)粘结在一起,导致形成更大的磨料颗粒,这种颗粒在切片过程中可能损伤晶片表面。

还应该注意,在把所述固体/液体混合物分成两种悬浮液时,某些硅颗粒仍然存在于第一种悬浮液中;即某些少量的硅颗粒可能与要回收的磨料颗粒一起存在。不限制于任何特定理论,取决于所用分离装置的类型,硅颗粒的存在可能由于某些硅颗粒至少与预定的分离重量一样重(例如使用旋流分选机时)。或者,某些硅颗粒可能粘附在较大的磨料颗粒表面上。然而,典型地,磨料颗粒(如碳化硅)中的硅颗粒的量小于约 2 重量%,优选的是小于约 1 重量%,最优选的是小于约 0.5 重量%。

第二种悬浮液(即含有硅颗粒和废磨料颗粒的悬浮液)可以废弃。然而,优选的是浓缩所述悬浮液并且收集液体(如水)并在其它固体/液体混合物的制备中重新使用,以便减少产生的废物量。任选地,也可以收集并干燥悬浮的固体。

本发明的方法提供了分离在从硅锭上切割硅晶片中使用的浆料的各成分(即磨料颗粒和润滑或冷却液)的方法,其方式使得它们可以在新浆料的制备时使用。换言之,本发明的方法能使在硅锭切片过程中所用的浆料再生。所以,本方法是有利的,因为其作用包括限制否则即会产生废料量,因此限制了硅晶片生产的总成本。因为回收的润滑液和未

失效的磨料颗粒可以重新使用，并且还回收并重复使用在固体分离过程中使用的液体（如水），所以获得了这些优点。因此，基本只有废磨料颗粒和硅颗粒被废弃，当然，除非确定这些物料的某些其它用途。

此外，本方法获得了可以用来制备浆料的各成分，该浆料提供了等同于或者大于用新成分制备的浆料的结果。现在参考下表 I，应该注意，对于碳化硅和聚乙二醇的“再生浆料”的翘曲测量结果与相同组成的新浆料大致相同，而对于总厚度变化 (TTV) 和表面粗糙度测量的结果表明，“再生”浆料更好（对于相同数量的晶片，对每种浆料使用相同的工艺参数报导的平均结果，用微米 (μm) 表示）。

表 I

浆料种类	TTV (μm)	翘曲 (μm)	粗糙度 (μm)
“再生的”	11	10	16
新的	15	10	20

不限制于任何特定理论，一般认为，由于“再生”磨料颗粒（在该情况下为碳化硅）的颗粒尺寸分布更好地适合于提供更平滑、更均匀的表面，因此与新浆料相比，本发明的方法能够制备用于硅锭切片的更优的浆料。更具体地，再生的磨料颗粒具有其中基本没有大于约 50 微米的颗粒的颗粒尺寸分布，相反，新浆料中大于约 2% 的颗粒超过约 50 微米（某些颗粒的尺寸为 60、70、80 微米或更大）。

由于上述原因，将会看出，达到了本发明的若干目的并获得了其它有利的结果。并且在上述描述中包含的所有内容应该解释为说明性而非限制性的意义。

