



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583123 B

(45)授权公告日 2017. 07. 25

(21)申请号 201380043556.2

(22)申请日 2013.06.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104583123 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

61/663,865 2012.06.25 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/047493 2013.06.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/004434 EN 2014.01.03

(73)专利权人 希利柯尔材料股份有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 保罗·A·曼西尼

(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司 11204

代理人 王达佐 安佳宁

(51)Int.Cl.

C01B 33/037(2006.01)

(56)对比文件

CN 101460399 A, 2009.06.17, 权利要求1-2, 30, 32说明书第9页第3-4段, .

JP 昭58-130114 A, 1983.08.03, 全文.

US 4822585 A, 1989.04.18, 全文.

CN 101723382 A, 2010.06.09, 全文.

GB 2116956 A, 1983.10.05, 说明书第1页第34-65行, 说明书第2页第35-57行.

吴浩等. 硅系合金法提纯多晶硅的研究进展.《材料导报A:综述篇》.2011, 第25卷(第9期), 第37-41页.

审查员 吴晗

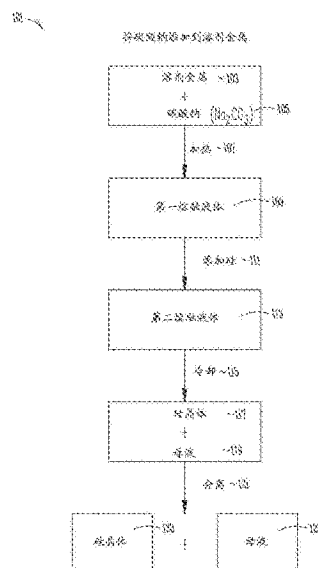
权利要求书2页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

纯化硅的方法

(57)摘要

方法包括由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体,使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体,冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液,以及使所述硅晶体与所述母液分离。



1. 纯化硅的方法,其包括:

(a) 由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体,其中在所述第一熔融液体中所述溶剂金属与所述碳酸钠的重量比为1000:1至100:1;

(b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;

(c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及

(d) 使所述硅晶体与所述母液分离,

其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于4ppmw的磷。

2. 如权利要求1所述的方法,其中从磷中至少部分地纯化所述硅晶体。

3. 如权利要求1所述的方法,其中接触所述第一熔融液体的所述硅为冶金级硅。

4. 如权利要求1所述的方法,其中接触所述第一熔融液体的所述硅为具有高达60ppmw的磷水平的冶金级硅。

5. 如权利要求1所述的方法,其中接触所述第一熔融液体的所述硅为具有高达15ppmw的硼水平的冶金级硅。

6. 如权利要求1所述的方法,其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于3ppmw的磷。

7. 如权利要求1所述的方法,其中所述溶剂金属包含铜、锡、锌、锑、银、铋、铝、镉、镓、铟、镁、铅及其合金中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的方法,其中所述溶剂金属包含铝。

9. 如权利要求1所述的方法,其中所述溶剂金属包含铝,并在所述第一熔融液体中以99.70重量%的量采用所述溶剂金属。

10. 如权利要求1所述的方法,其中在所述第一熔融液体中以0.30重量%的量采用所述碳酸钠。

11. 如权利要求1所述的方法,其中使所述第一熔融液体以1200:1000的硅与第一熔融液体的重量比与硅接触。

12. 如权利要求1所述的方法,其中在高于固相线温度的温度,冷却所述第二熔融液体以提供所述硅晶体和所述母液。

13. 如权利要求1所述的方法,其中在固相线温度与液相线温度之间的温度下,冷却所述第二熔融液体以提供所述硅晶体和所述母液。

14. 如权利要求1所述的方法,其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于3,000ppmw的铝。

15. 如权利要求1所述的方法,其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于1,500ppmw的铝。

16. 如权利要求1所述的方法,其中获得至少240kg的硅晶体。

17. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(a)至(d)中的任何一个或多个步骤重复一次或多次。

18. 如权利要求1所述的方法,其中步骤(a)至(d)中的每一个步骤都独立地重复一次或多次。

19. 如权利要求1所述的方法,其以成批或连续方式进行。

20. 如权利要求1所述的方法,其中所述母液包含至少1,000ppmw的铝。

21. 如权利要求1所述的方法,其中所述硅晶体具有至少0.5cm的平均中径。

22. 如权利要求1所述的方法,其中由所述碳酸钠原位地形成氧化钠。
23. 如权利要求1所述的方法,其中原位地形成所述碳酸钠。
24. 如权利要求1所述的方法,其中由碳酸氢钠原位地形成所述碳酸钠。
25. 如权利要求1所述的方法,其中所述碳酸钠从所述第一熔融液体中放出或释放二氧化碳。
26. 用于纯化具有高达60ppmw的磷水平和高达15ppmw的硼水平的冶金级硅的方法,所述方法包括:
- (a) 由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体,其中所述溶剂金属包含铝并且其中在所述第一熔融液体中所述溶剂金属与所述碳酸钠的重量比为1000:1至100:1;
 - (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;
 - (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及
 - (d) 使所述硅晶体与所述母液分离;
- 其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于4ppmw的磷;
- 其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于3,000ppmw的铝;和其中与所述硅晶体分离的所述母液包含至少1,000ppmw的铝。
27. 纯化硅的方法,其包括:
- (a) 由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体,其中在所述第一熔融液体中所述溶剂金属与所述氧化钠的重量比为1000:1至100:1;
 - (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;
 - (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及
 - (d) 使所述硅晶体与所述母液分离,
- 其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于4ppmw的磷。
28. 纯化硅的方法,其包括:
- (a) 由溶剂金属和钠形成第一熔融液体,其中在所述第一熔融液体中所述溶剂金属与所述钠的重量比为1000:1至100:1;
 - (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;
 - (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及
 - (d) 使所述硅晶体与所述母液分离。

纯化硅的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求2012年6月25日提交的美国临时申请61/663,865号的优先权,其通过引用全部并入本文。

发明内容

[0003] 本发明提供包括以下步骤的方法:(a)由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体;(b)使第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;(c)冷却第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及(d)使硅晶体与母液分离。

[0004] 本发明还提供用于纯化具有高达约60ppmw的磷水平和高达约15ppmw的硼水平的冶金级硅的方法。该方法包括:(a)由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体,其中溶剂金属包含铝;(b)使第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;(c)冷却第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及(d)使硅晶体与母液分离。与母液分离的硅晶体包含小于约4ppmw的磷。与母液分离的硅晶体包含小于约3000ppmw的铝。与硅晶体分离的母液包含至少约1000ppmw的铝。

[0005] 本发明还提供包括以下步骤的方法:(a)由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体;(b)使第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;(c)冷却第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及(d)使硅晶体与母液分离。

[0006] 本发明还提供包括以下步骤的方法:(a)由溶剂金属和钠形成第一熔融液体;(b)使第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;(c)冷却第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及(d)使硅晶体与母液分离。

[0007] 在具体的实施方案中,本发明的方法为用于纯化硅的方法。在另外的具体实施方案中,本发明的方法为在所得硅晶体与铝之间提供适当分离的方法。

[0008] 在从分级凝固模具中的硅晶体中去除液体低共熔物的过程期间,大部分的低共熔物总是以冷凝状态和液体状态仍被硅晶体捕获。低共熔物的遗留造成两个主要问题。首先,当携带的液体低共熔物凝固时,其可以与硅晶体形成大的材料块,该材料块不能被移动到下个过程,而是回收利用。其次,被携带到下个过程的全部低共熔物一般被丢弃,或者转变成比低共熔物本身的价值低得多的副产物。

[0009] 为了减少被携带到下个过程的低共熔物的量,将碳酸钠(Na_2CO_3)熔剂的附加物添加到铝熔体。熔体的高温造成二氧化碳(CO_2)的释放,很可能留下氧化钠(Na_2O)。当熔剂已经完全混合到铝熔体中时,在熔化期间添加硅晶体,使其达到倾倒温度(pour temperature)。此时,来自熔剂的少量元素钠被并入到铝硅熔体中。添加的钠降低液相线温度和低共熔温度。低共熔温度可以降低多达约6℃。该凝固温度的降低可以产生流动性更好的液体,同时还使从模具中排出低共熔物的时间更多。

[0010] 在另外的具体实施方案中,通过添加钠源(例如碳酸钠),更大量的低共熔物从硅片中倾倒出,并且随后的酸液管道产生较不剧烈的反应。在具体实施方案中,本发明的方法改善由每一次结晶产生的硅晶体的纯度。在另外的具体实施方案中,本发明的方法降低酸

液管道中的试剂消耗,并使得酸-铝反应更易于控制。由于每一特定批次的硅晶体都相对较纯,由该批次重结晶的每一批次也应该更纯,因此由级联方法产生的硅由于通过本发明实现的更有效的分离而应该更纯。另外,更大部分的铝低共熔物最终处于铝合金中,所述铝合金最后作为最终产物来出售。

[0011] 在具体实施方案中,本发明的方法降低硅中包含的磷的量(或水平)。在另外的具体的实施方案中,本发明的方法采用含钠的物质来纯化硅。在另外的具体实施方案中,本发明的方法采用含钠的物质来降低硅中包含的磷的量(或水平)。

[0012] 在具体实施方案中,本发明的方法采用含钠的物质来提高通过溶剂金属提取而获得的母液的量。在另外的具体实施方案中,本发明的方法采用含钠的物质来降低位于通过溶剂金属提取而获得的纯化的硅内的溶剂金属的量。

[0013] 在具体实施方案中,本发明的方法降低硅和溶剂金属的混合物的固相线温度。在另外的具体实施方案中,本发明的方法采用含钠的物质,所述含钠的物质降低硅和溶剂金属的混合物的固相线温度。

[0014] 在具体实施方案中,对于硅和溶剂金属的混合物,本发明的方法使液相线和低共熔化学朝更大的硅浓度偏移。在具体实施方案中,本发明的方法采用含钠的物质,对于硅和溶剂金属的混合物,所述含钠物质使液相线和低共熔化学朝更大的硅浓度偏移。

附图说明

[0015] 图1示出了用于由溶剂金属和碳酸钠形成熔融液体并使用该熔融液体来接触硅的方法的方框流程图。

[0016] 图2示出了用于由溶剂金属和碳酸氢钠形成熔融液体并使用该熔融液体来接触硅的方法的方框流程图。

[0017] 图3示出了用于由溶剂金属和氧化钠形成熔融液体并使用该熔融液体来接触硅的方法的方框流程图。

[0018] 图4示出了用于由溶剂金属和钠形成熔融液体并使用该熔融液体来接触硅的方法的方框流程图。

具体实施方式

[0019] 以下具体说明包括对附图的参考,其构成详细说明的一部分。附图以举例方式示出其中可以实施本发明的具体实施方案。对在本文中也被称为“实例”的这些实施方案进行充分详细地描述,使得本领域技术人员能够实施本发明。实施方案可以组合,可以采用其他实施方案,或者可以在不脱离本发明的范围的情况下进行结构和逻辑的改变。因此,以下详细说明不应被认为是限制意义的,并且本发明的范围由所附权利要求及其等同物来限定。

[0020] 在本文件中,术语的单数形式用于包括一个或多于一个,而术语“或”用于指无排他性的“或”,除非另外指明。另外,应理解,本文中采用且没有另外定义的措辞或术语仅用于说明的目的,而不是用于限制的目的。此外,本文件中引用的全部公开、专利和专利文件都通过引用全部并入,如同通过引用单独地并入。在本文件和通过引用并入的那些文件中的用法不一致的情况下,在并入的参考文件中的用法应当被认为是本文件中用法的补充,对于不能调解的不一致,以本文件中的用法为准。

[0021] 在本文所述的制造方法中,在不脱离本发明的原则的情况下,可以以任意顺序来进行步骤,除非明确地记载了时间顺序或操作顺序。权利要求中意指首先进行一个步骤、然后多个其他步骤随后进行的记载应被认为是表示在任何其他步骤之前进行第一步骤,但是可以以任意合适的顺序进行其他步骤,除非在其他步骤内进一步记载了顺序。例如,记载“步骤A、步骤B、步骤C、步骤D和步骤E”的权利要求要素应解释为表示首先进行步骤A、最后进行步骤E,可以在步骤A和步骤E之间以任意顺序进行步骤B、C和D,该顺序仍落入要求保护的的过程的字面范围内。也可以重复给定的步骤或步骤的子集。

[0022] 此外,可以同时进行指定步骤,除非明确的权利要求语言记载了它们分别进行。例如,可以在单个操作内同时执行要求保护的进行X的步骤和要求保护的进行Y的步骤,并且所得的过程会落入要求保护的的过程的字面范围内。

[0023] 定义

[0024] 如本文使用的,“纯化”是指关注物质与一种或多种外来物质或污染物质的物理分离。与此相比,“杂质”是指不期望的一种或多种外来物质或污染物质。

[0025] 如本文使用的,“熔融物”或“熔融液体”是指熔化的或一起熔化的一种或多种物质。

[0026] 如本文使用的,“熔化”是指将一种或多种固体物质加热至它们变成液体的温度点(称为熔点)或高于该温度点的过程。同样地,“熔化”是指物质当暴露于足够的热量时从固体变成液体。

[0027] 如本文使用的,“碳酸钠”是指分子式为 Na_2CO_3 的化合物,其为碳酸的钠盐。

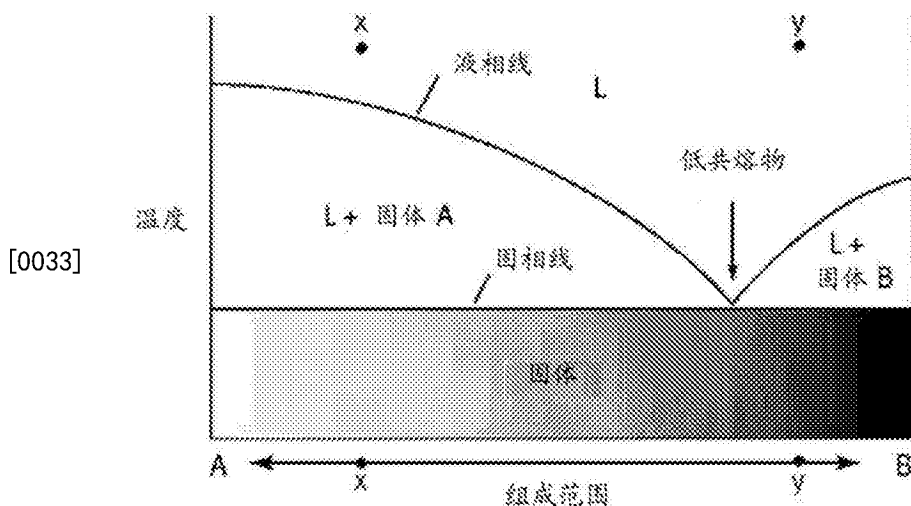
[0028] 如本文使用的,“铝”是指具有符号Al和原子序数13的化学元素。该术语包括金属铝或元素铝(Al^0),或其合金。铝一般会用作溶剂金属。

[0029] 如本文使用的,“溶剂金属”是指在加热时可以有效地溶解硅以生成熔融液体的一种或多种金属或其合金。合适的示例性溶剂金属包括例如铝、铜、锡、锌、铋、银、铟、镓、铟、镁、铅及其合金中的至少一种。

[0030] 如本文使用的,“合金”是指两种或更多种元素的均匀混合物,所述两种或更多种元素中的至少一种是金属,并且所得的材料具有金属性质。所得的金属物质通常具有与其组分的性质不同(有时明显不同)的性质。

[0031] 如本文使用的,“凝固”是指将一种或多种液体物质(例如熔融液体)冷却至低于它们变成固体的温度点(称为熔点)的过程。同样地,“凝固”是指物质当冷却时从液体变成固体。

[0032] 如本文使用的,“低共熔物”是指合金或其他混合物中产生最低的可能完全熔点的成分的部分。在所有其他部分中,混合物不会具有一致的熔点;混合物中的一些会保持为固体,而一些保持为液体。在低共熔物处,固相线和液相线温度是相同的。



[0034] 在上图中,物质X由两种组分A和B构成(约80%的A和20%的B)。高于液相线(开始形成第一固体的温度)时,两种组分都是液体。随着温度降低至液相线,组分A开始凝固,剩余液体变得不富含组分A而更富含组分B。当温度已经降低至与低共熔物温度相同的固相线时,也开始形成固体B。低于固相线时,整个混合物是固体。组合物Y(由大约80%的B和20%的A构成)的液体会以相似的方式冷却,但是首先形成固体B。通常,共熔部分的混合物总是完全为固体或完全为液体。参见Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company的The American *Heritage*® Science Dictionary, 2010。其由Houghton Mifflin Harcourt Publishing Company出版。

[0035] 如本文使用的,“固相线”是指低于其时混合物完全为固体的温度。

[0036] 如本文使用的,“液相线”是指在热力学平衡中晶体可以与熔体共存的最高温度。高于液相线温度,材料在平衡时是均相的并且为液体。低于液相线温度,根据材料,当等待足够长的时间时熔体中可以形成越来越多的晶体。然而,即使低于液相线温度,可以通过足够快的冷却,即通过结晶过程的动力学抑制,从而获得均相的类似玻璃的物质。

[0037] 如本文使用的,“分离”是指将一种物质从另一种物质中去除(例如从混合物中去除固体或液体)的过程,或者将物质的一部分与另一部分分离(例如将一部分固体从另一部分固体中去除)的过程。该过程可以采用本领域技术人员已知的任何技术,例如倾析混合物,从混合中撇去一种或多种液体,离心混合物,从混合物中过滤出固体,切割固体以移除其一部分,或其组合。分离可以是部分的或完全的分离。

[0038] 如本文使用的,“硼”是指具有符号B和原子序数5的化学元素。该术语包括元素硼(B^0)以及包含硼的化合物(即包含 B^{3+} 、 B^{2+} 或 B^+ 的含硼的化合物)及其组合。

[0039] 如本文使用的,“磷”是指具有符号P和原子序数15的化学元素。该术语包括元素磷(P^0)以及包含磷的化合物(即包含 P^{5+} 、 P^{4+} 、 P^{3+} 、 P^{2+} 、 P^+ 、 P^{-1} 、 P^{-2} 或 P^{-3} 的含磷的化合物)及其组合。

[0040] 如本文使用的,“钠”是指具有符号Na和原子序数11的化学元素。该术语包括元素钠(Na^0)以及包含钠的化合物(即包含 Na^+ 或 Na^{-1} 的含钠的化合物)及其组合。代表性的含钠的化合物包括例如氧化钠、碳酸钠和碳酸氢钠。

[0041] 如本文使用的,“硅”是指具有符号Si和原子序数14的化学元素。该术语包括金属硅或元素硅(Si^0),或其合金。

[0042] 如本文使用的,“冶金级硅”是指相对纯(例如至少约96.0重量%)的硅。

[0043] 如本文使用的,“晶态”包括在固体中的原子的规则几何排布。同样地,“硅晶体”是指固体状态的具有硅原子的较规则的几何排布的硅。

[0044] 如本文使用的,“由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体”是指由溶剂金属和碳酸钠形成的第一熔融液体。第一熔融液体可以通过直接引入这些特定物质(即溶剂金属和碳酸钠)来形成,或者可以通过任何合适的物质在其引入之后提供溶剂金属和碳酸钠来形成。例如,“由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体”可以包括直接引入溶剂金属和碳酸钠来形成第一熔融液体。可替代地,“由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体”可以包括引入溶剂金属和碳酸氢钠来形成第一熔融液体,其中在引入这些物质之后,碳酸氢钠被转化成碳酸钠。同样地,“由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体”包括通过引入溶剂金属和碳酸钠形成的第一熔融液体,以及通过引入随后提供溶剂金属和碳酸钠的物质形成的第一熔融液体。

[0045] 如本文使用的,“由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体”是指由溶剂金属和氧化钠形成的第一熔融液体。第一熔融液体可以通过直接引入这些特定物质(即溶剂金属和氧化钠)来形成,或者可以通过任何合适的物质在其引入之后提供溶剂金属和氧化钠来形成。例如,“由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体”可以包括直接引入溶剂金属和氧化钠来形成第一熔融液体。可替代地,“由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体”可以包括引入溶剂金属和碳酸钠来形成第一熔融液体,其中在引入这些物质之后,碳酸钠被转化成氧化钠。同样地,“由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体”包括通过引入溶剂金属和氧化钠形成的第一熔融液体,以及通过引入随后提供溶剂金属和氧化钠的物质形成的第一熔融液体。

[0046] 如本文使用的,“由溶剂金属和钠形成第一熔融液体”是指由溶剂金属和钠形成的第一熔融液体。第一熔融液体可以通过直接引入这些特定物质(即溶剂金属和钠)来形成,或者可以通过任何合适的物质在其引入之后提供溶剂金属和钠来形成。例如,“由溶剂金属和钠形成第一熔融液体”可以包括直接引入溶剂金属和元素钠来形成第一熔融液体。可替代地,“由溶剂金属和钠形成第一熔融液体”可以包括直接引入溶剂金属和氧化钠来形成第一熔融液体。可替代地,“由溶剂金属和钠形成第一熔融液体”可以包括引入溶剂金属和碳酸钠来形成第一熔融液体。可替代地,“由溶剂金属和钠形成第一熔融液体”可以包括引入溶剂金属和碳酸氢钠来形成第一熔融液体。在上述实例中,引入元素钠和含钠的化合物(例如氧化钠、碳酸钠或碳酸氢钠)连同溶剂金属一起形成第一熔融液体。无论元素钠或含钠的化合物是否化学地转化成另一含钠的化合物,这都发生。同样地,“由溶剂金属和钠形成第一熔融液体”包括通过引入溶剂金属和钠形成的第一熔融液体,以及通过引入随后提供溶剂金属和钠的物质形成的第一熔融液体。

[0047] 如本文使用的,“接触”是指触摸、使其接触或使物质直接相邻的行为。

[0048] 如本文使用的,“倾析”包括倾倒流体,留下沉积物或沉淀物,从而使流体与沉积物或沉淀物分离。

[0049] 如本文使用的,“过滤”是指通过使物料流穿过诸如陶瓷膜或金属膜的多孔板来将固体与液体分离的机械过程,所述诸如陶瓷膜或金属膜的多孔板保留固体并允许液体穿过。这可以通过重力、压力或真空(抽吸)来完成。过滤有效地将沉积物和/或沉淀物与液体分离。

[0050] 如本文使用的,“母液”是指溶液在结晶后留下的部分。在结晶中,利用在更高的温度下大部分固体的溶解度更高的事实,固体(通常是不纯的)在高温下溶解于溶剂。随着溶液冷却,溶质在溶剂中的溶解度会逐渐变得更小。所得的溶液被称为过饱和的,表明在溶液中溶解了与由其在该温度下的溶解度而预计的量相比更多的溶质。然后,在该过饱和溶液中引发结晶,并将所得的纯的晶体通过诸如真空过滤和离心分离器的方法去除。一旦晶体已经被滤出,则剩余的溶液就被称为母液,并且会含有一部分最初的溶质(如由其在该温度下的溶解度而预计的)以及未滤出的任何杂质。然后可以从母液获得第二批和第三批晶体。

[0051] 如本文使用的,“成批”或“成批生产”是指其中在一系列工作台上逐步地生成所考虑的物体的制造方法。

[0052] 如本文使用的,“连续”或“连续生产”是指用于在不中断的情况下制造、生产或处理材料的方法。连续生产被称为连续方法或连续流动法,这是因为正在被处理的为干货(dry bulk)或流体的材料在连续运动,进行化学反应,或者经受机械处理或热处理。连续通常表示每天运行24小时,每周七天,并且极少维护关闭,例如半年一次或一年一次。

[0053] 粒径是引入用于比较固体颗粒尺寸的概念。球形物体的粒径可以是由其直径清楚并定量地定义的。然而,一般的材料物体的形状很可能不规则且为非球形的。存在测量粒径的多种方法。其中的一些基于光,其他方法基于超声或电场或重力或离心。

[0054] 如本文使用的,“平均中径(average mean diameter)”是粒径的平均值,并且指一组颗粒的直径的平均值。

[0055] 如本文使用的,“氧化钠”是指具有式 Na_2O 的化合物。

[0056] 如本文使用的,“碳酸氢钠(sodium bicarbonate)”或“碳酸氢钠(sodium hydrogen carbonate)”是指具有式 NaHCO_3 的化合物。

[0057] 如本文使用的,“原位”是指在混合物中或在反应混合物中。

[0058] 如本文使用的,“放出”是指从混合物、例如从液体混合物产生和/或释放气体。

[0059] 应了解,本领域技术人员理解物质的混合物一般通过那些起始材料或在制备混合物中可用的中间组分(例如溶剂金属、碳酸钠和硅)来表征。尽管这些材料可以进行显著转化,将混合物称为包含这些材料或物质对于本领域技术人员而言是可接受和适当的。例如,熔融液体可以由铝和碳酸钠形成。引入这些物质之后,这些物质中的任何一种或多种可以进行化学转化和/或物理转化,使得它们不再能清楚并准确地满足被分类为铝或碳酸钠的标准。然而,将混合物称为包含铝和碳酸钠对于本领域技术人员而言是可接受和适当的。即使认为在使熔融液体与铝接触(或与铝形成熔融液体)后碳酸钠会分解以提供氧化钠和二氧化碳,上述情况仍然如此。同样地,认为在使熔融液体与铝接触(或与铝形成熔融液体)后碳酸氢钠会分解以提供碳酸钠(和二氧化碳),其会进一步分解以提供氧化钠和二氧化碳。然而,将熔融液体称为包含铝和碳酸钠(或铝和碳酸氢钠)是适当的。

[0060] 参照图1,提供了方框流程图101,其示出了由溶剂金属103和碳酸钠105形成第一熔融液体109并使用所述第一熔融液体109来接触硅111的方法。具体地,可以加热107溶剂金属103和碳酸钠105以有效地形成第一熔融液体109。使第一熔融液体109与硅111接触以提供第二熔融液体113。冷却115第二熔融液体113以提供硅晶体117和母液119的混合物。然后可以分离121硅晶体117和母液119的混合物以提供至少部分分离的硅晶体123和母液125。

[0061] 参照图2,提供了方框流程图201,其示出了由溶剂金属203和碳酸氢钠205形成第一熔融液体209并使用所述第一熔融液体209来接触硅211的方法。具体地,可以加热207溶剂金属203和碳酸氢钠205以有效地形成第一熔融液体209。使第一熔融液体209与硅211接触以提供第二熔融液体213。冷却215第二熔融液体213以提供硅晶体217和母液219的混合物。然后可以分离221硅晶体217和母液219的混合物以提供至少部分分离的硅晶体223和母液225。

[0062] 参照图3,提供了方框流程图301,其示出了由溶剂金属303和氧化钠305形成第一熔融液体309并使用所述第一熔融液体309来接触硅311的方法。具体地,可以加热307溶剂金属303和氧化钠305以有效地形成第一熔融液体309。使第一熔融液体309与硅311接触以提供第二熔融液体313。冷却315第二熔融液体313以提供硅晶体317和母液319的混合物。然后可以分离321硅晶体317和母液319的混合物以提供至少部分分离的硅晶体323和母液325。

[0063] 参照图4,提供了方框流程图401,其示出了由溶剂金属403和钠405形成第一熔融液体409并使用所述第一熔融液体409来接触硅411的方法。具体地,可以加热407溶剂金属403和钠405以有效地形成第一熔融液体409。使第一熔融液体409与硅411接触以提供第二熔融液体413。冷却415第二熔融液体413以提供硅晶体417和母液419的混合物。然后可以分离421硅晶体417和母液419的混合物以提供至少部分分离的硅晶体423和母液425。

[0064] 可以使溶剂金属103与碳酸钠105接触。同时,可以加热107这些物质以形成第一熔融液体109。可替代地(未示出),可以加热107溶剂金属103以形成熔融的溶剂金属,并可以将碳酸钠105添加到该熔融的溶剂金属以提供第一熔融液体109。

[0065] 可以使溶剂金属203与碳酸氢钠205接触。同时,可以加热207这些物质以形成第一熔融液体209。可替代地(未示出),可以加热207溶剂金属203以形成熔融的溶剂金属,并可以将碳酸氢钠205添加到该熔融的溶剂金属以提供第一熔融液体209。

[0066] 可以使溶剂金属303与氧化钠305接触。同时,可以加热307这些物质以形成第一熔融液体309。可替代地(未示出),可以加热307溶剂金属303以形成熔融的溶剂金属,并可以将氧化钠305添加到该熔融的溶剂金属以提供第一熔融液体309。

[0067] 可以使溶剂金属403与钠405接触。同时,可以加热407这些物质以形成第一熔融液体409。可替代地(未示出),可以加热407溶剂金属403以形成熔融的溶剂金属,并可以将钠405添加到该熔融的溶剂金属以提供第一熔融液体409。

[0068] 可以在合适的条件(例如以任何合适的方式,采用任何合适的容器和加热设备,持续任何合适的时间段,以及以任何合适的速率)下进行加热(107、207、307或407),只要有效地获得第一熔融液体(109、209、309或409)。例如,可以进行加热(107、207、307或407)以达到会有效地形成第一熔融液体(109、209、309或409)的温度。例如,温度可以是至少约650℃。

[0069] 可以使硅(111、211、311或411)与第一熔融液体(109、209、309或409)接触。可替代地(未示出),可以使硅(111、211、311或411)与溶剂金属(103、203、303或403)接触,并可以将它们一起加热以形成熔融液体。可以向该熔融液体添加碳酸钠105、碳酸氢钠205、氧化钠305或钠405。可替代地(未示出),可以使硅(111、211、311或411)与溶剂金属(103、203、303或403)和碳酸钠105、碳酸氢钠205、氧化钠305或钠405接触。同时,可以加热这些物质以形

成熔融液体(109、209、309或409)。无论形成第二熔融液体(113、213、313或413)的方式如何,冷却(115、215、315或415)第二熔融液体(113、213、313或413)以有效地提供硅晶体(117、217、317或417)和母液(119、219、319或419)。

[0070] 可以在合适的条件(例如以任何合适的方式,采用任何合适的容器和任选的冷却设备,持续任何合适的时间段,以及以任何合适的速率)下进行冷却(115、215、315或415),只要获得硅晶体(117、217、317或417)和母液(119、219、319或419)。例如,冷却(115、215、315或415)可以在约室温(约20℃)下长时间进行。可替代地,冷却(115、215、315或415)可以在高于固相线温度的温度下进行。更具体地,冷却(115、215、315或415)可以在固相线温度和液相线温度之间进行。

[0071] 可以分离(121、221、321或421)通过冷却(115、215、315或415)第二熔融液体(113、213、313或413)形成的硅晶体(117、217、317或417)和母液(119、219、319或419)的混合物,以提供硅晶体(123、223、323或423)和母液(125、225、325或425)。分离(121、221、321或421)可以是部分分离或完全分离。可以在合适的条件(例如以任何合适的方式,采用任何合适的设备)下进行分离(121、221、321或421),只要获得硅晶体(123、223、323或423)和母液(125、225、325或425)。例如,分离(121、221、321或421)可以采用:倾析混合物,从混合中撇去一种或多种液体,离心混合物,从混合物中过滤出固体,切割固体以移除其一部分,或其组合。

[0072] 以下提供的具体的范围、数值和实施方案仅用于举例说明目的,并不另外限制所公开主题的范围,所述公开主题的范围由权利要求限定。以下所述的具体的范围、数值和实施方案包括每个公开的范围、数值和实施方案的所有组合和子组合,无论是否同样明确说明。

[0073] 具体的范围、数值和实施方案

[0074] 在具体实施方案中,采用本文所述的方法来纯化硅。在另一个具体实施方案中,采用该方法来纯化冶金级(MG)硅。在另一个具体实施方案中,采用该方法来纯化高级冶金级(UMG)硅。

[0075] 在另一个具体实施方案中,采用该方法来纯化冶金级硅,该冶金级硅的磷水平高达约80ppmw,高达约60ppmw,或高达约40ppmw。在另一个具体实施方案中,采用该方法来纯化冶金级硅,该冶金级硅的硼水平高达约30ppmw,高达约15ppmw,或高达约10ppmw。

[0076] 在具体实施方案中,采用本文所述的方法来获得从磷中至少部分纯化的纯化硅。在另一个具体实施方案中,采用本文所述的方法来获得从磷中至少部分纯化的纯化硅,使得纯化硅包含小于约8ppmw的磷,小于约4ppmw的磷,小于约3ppmw的磷,或小于约2ppmw的磷。

[0077] 在具体实施方案中,采用本文所述的方法来获得纯化硅,所述纯化硅即使在采用铝作为溶剂金属时也包含相对少量的铝。在另一个具体实施方案中,采用本文所述的方法来获得包含小于约5000ppmw铝的纯化硅。在另一个具体实施方案中,采用本文所述的方法来获得包含小于约3000ppmw铝的纯化硅。在另一个具体实施方案中,采用本文所述的方法来获得包含小于约1500ppmw铝的纯化硅。

[0078] 在具体实施方案中,采用本文所述的方法来提供从母液中获得的纯化硅。在另一个具体实施方案中,母液包含显著和可观量的溶剂金属。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约500ppmw的溶剂金属。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约1000ppmw的溶剂

金属。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约2500ppmw的溶剂金属。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约5000ppmw的溶剂金属。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约10000ppmw的溶剂金属。

[0079] 在另一个具体实施方案中,母液包含显著和可观量的铝。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约500ppmw的铝。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约1000ppmw的铝。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约2500ppmw的铝。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约5000ppmw的铝。在另一个具体实施方案中,母液包含至少约10000ppmw的铝。

[0080] 在具体实施方案中,溶剂金属包含铜、锡、锌、锑、银、铋、铝、镉、镓、铟、镁、铅及其合金中的至少一种。在另一个具体实施方案中,溶剂金属包含铝,以及铜、锡、锌、锑、银、铋、镉、镓、铟、镁、铅及其合金中的至少一种。在另一个具体实施方案中,溶剂金属包含铝。

[0081] 在具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约90重量%的量的溶剂金属。在另一个具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约95重量%的量的溶剂金属。在另一个具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约99重量%的量的溶剂金属。

[0082] 在具体实施方案中,采用铝作为溶剂金属,并且铝在第一熔融液体中以至少约90重量%的量存在。在另一个具体实施方案中,采用铝作为溶剂金属,并且铝在第一熔融液体中以至少约95重量%的量存在。在另一个具体实施方案中,采用铝作为溶剂金属,并且铝在第一熔融液体中以至少约99重量%的量存在。

[0083] 在具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约0.01重量%的量的含钠的物质。在另一个具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约0.10重量%的量的含钠的物质。在另一个具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约0.20重量%的量的含钠的物质。在另一个具体实施方案中,在第一熔融液体中采用至少约0.30重量%的量的含钠的物质。

[0084] 在具体实施方案中,碳酸钠在第一熔融液体中以至少约0.01重量%的量存在。在另一个具体实施方案中,碳酸钠在第一熔融液体中以至少约0.10重量%的量存在。在另一个具体实施方案中,碳酸钠在第一熔融液体中以至少约0.30重量%的量存在。

[0085] 在具体实施方案中,采用溶剂金属和含钠的物质,使得在添加后溶剂金属与含钠的物质的重量比为约10000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和含钠的物质,使得在添加后溶剂金属与含钠的物质的重量比为约5000:1至约500:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和含钠的物质,使得在添加后溶剂金属与含钠的物质的重量比为约2500:1至约750:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和含钠的物质,使得在添加后溶剂金属与含钠的物质的重量比为约1000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和含钠的物质,使得在添加后溶剂金属与含钠的物质的重量比为约500:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和含钠的物质,使得在添加后溶剂金属与含钠的物质的重量比为约1000:3。

[0086] 在具体实施方案中,采用铝和含钠的物质,使得在添加后铝与含钠的物质的重量比为约10000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和含钠的物质,使得在添加后铝与含钠的物质的重量比为约5000:1至约500:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和含钠的物质,使得在添加后铝与含钠的物质的重量比为约2500:1至约750:1。在另一个具体实施

方案中,采用铝和含钠的物质,使得在添加后铝与含钠的物质的重量比为约1000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和含钠的物质,使得在添加后铝与含钠的物质的重量比为约500:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和含钠的物质,使得在添加后铝与含钠的物质的重量比为约1000:3。

[0087] 在具体实施方案中,采用溶剂金属和碳酸氢钠,使得在添加后溶剂金属与碳酸氢钠的重量比为约10000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和碳酸氢钠,使得在添加后溶剂金属与碳酸氢钠的重量比为约5000:1至约500:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和碳酸氢钠,使得在添加后溶剂金属与碳酸氢钠的重量比为约2500:1至约750:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和碳酸氢钠,使得在添加后溶剂金属与碳酸氢钠的重量比为约1000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和碳酸氢钠,使得在添加后溶剂金属与碳酸氢钠的重量比为约500:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用溶剂金属和碳酸氢钠,使得在添加后溶剂金属与碳酸氢钠的重量比为约1000:3。

[0088] 在具体实施方案中,采用铝和碳酸氢钠,使得在添加后铝与碳酸氢钠的重量比为约10000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和碳酸氢钠,使得在添加后铝与碳酸氢钠的重量比为约5000:1至约500:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和碳酸氢钠,使得在添加后铝与碳酸氢钠的重量比为约2500:1至约750:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和碳酸氢钠,使得在添加后铝与碳酸氢钠的重量比为约1000:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和碳酸氢钠,使得在添加后铝与碳酸氢钠的重量比为约500:1至约100:1。在另一个具体实施方案中,采用铝和碳酸氢钠,使得在添加后铝与碳酸氢钠的重量比为约1000:3。

[0089] 在具体实施方案中,本文所述的方法提供晶体或片形式的纯化硅。在另一个具体实施方案中,本文所述的方法提供具有至少约0.1cm的平均中径的硅晶体。在另一个具体实施方案中,本文所述的方法提供具有至少约0.25cm的平均中径的硅晶体。在另一个具体实施方案中,本文所述的方法提供具有至少约0.5cm的平均中径的硅晶体。在另一个具体实施方案中,本文所述的方法提供具有至少约0.75cm的平均中径的硅晶体。在另一个具体实施方案中,本文所述的方法提供具有至少约1.0cm的平均中径的硅晶体。

[0090] 在具体实施方案中,本文所述的方法以工业规模提供纯化硅。在另一个具体实施方案中,本文所述的方法提供至少约150kg的纯化硅,至少约240kg的纯化硅,或至少约500kg的纯化硅。

[0091] 在具体实施方案中,本文所述的方法以成批方式或形式来进行。在替代的实施方案中,本文所述的方法以连续方式或形式来进行。

[0092] 在具体实施方案中,步骤中的任何一个或多个步骤独立地进行一次或多次。在另一个具体实施方案中,步骤中的每一个步骤都独立地进行一次或多次。在另一个具体实施方案中,步骤中的任何一个或多个步骤独立地重复一次或多次。在另一个具体实施方案中,步骤中的每一个步骤都独立地重复一次或多次。

[0093] 在具体实施方案中,采用碳酸钠来与溶剂金属形成熔融液体。在另一个具体实施方案中,使碳酸钠与熔融的溶剂金属接触。在另一个具体实施方案中,使碳酸钠与溶剂金属接触,并将它们一起加热以形成熔融液体。在另一个具体实施方案中,使碳酸钠与溶剂金属

和硅的熔融混合物接触。在另一个具体实施方案中,使碳酸钠与溶剂金属和硅接触,并将它们一起加热以形成熔融液体。

[0094] 在具体实施方案中,采用含钠的物质来与溶剂金属形成熔融液体。在另一个具体实施方案中,使含钠的物质与熔融的溶剂金属接触。在 形成后或与熔融的溶剂金属接触后,含钠的物质可以化学地分解以提供碳酸钠、氧化钠、二氧化碳或其组合。

[0095] 在具体实施方案中,通过引入含钠的物质原位地形成氧化钠。在另一个具体实施方案中,通过引入碳酸钠原位地形成氧化钠。在另一个具体实施方案中,通过引入碳酸氢钠原位地形成氧化钠。

[0096] 在具体实施方案中,通过引入含钠的物质原位地形成碳酸钠。在另一个具体实施方案中,通过引入碳酸氢钠原位地形成碳酸钠。

[0097] 在具体实施方案中,引入或添加含钠的物质使得从熔融液体中放出或释放气体。在另一个具体实施方案中,引入或添加含钠的物质使得从熔融液体中放出或释放二氧化碳。在另一个具体实施方案中,引入或添加碳酸钠使得从熔融液体中放出或释放二氧化碳。在另一个具体实施方案中,引入或添加碳酸氢钠使得从熔融液体中放出或释放二氧化碳。

[0098] 以下提供的具体列举实施方案[1]至[30]仅用于举例说明目的,并不另外限制所公开主题的范围,所述公开主题的范围由权利要求限定。这些列举实施方案包括其中描述的所有组合,子组合和多重引用(例如多重从属)的组合。

[0099] 列举实施方案

[0100] [1]方法,其包括:

[0101] (a) 由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体;

[0102] (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;

[0103] (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及

[0104] (d) 使所述硅晶体与所述母液分离。

[0105] [2]用于纯化具有高达约60ppmw的磷水平和高达约15ppmw的硼水平的冶金级硅的方法,所述方法包括:

[0106] (a) 由溶剂金属和碳酸钠形成第一熔融液体,其中所述溶剂金属包含铝;

[0107] (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;

[0108] (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及

[0109] (d) 使所述硅晶体与所述母液分离;

[0110] 其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于约4ppmw的磷;

[0111] 其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于约3000ppmw的铝;和

[0112] 其中与所述硅晶体分离的所述母液包含至少约1000ppmw的铝。

[0113] [3]方法,其包括:

[0114] (a) 由溶剂金属和氧化钠形成第一熔融液体;

[0115] (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体;

[0116] (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液;以及

[0117] (d) 使所述硅晶体与所述母液分离。

[0118] [4]方法,其包括:

[0119] (a) 由溶剂金属和钠形成第一熔融液体;

- [0120] (b) 使所述第一熔融液体与硅接触以形成第二熔融液体；
- [0121] (c) 冷却所述第二熔融液体以提供硅晶体和母液；以及
- [0122] (d) 使所述硅晶体与所述母液分离。
- [0123] [5] 实施方案 [1] 和 [3] 至 [4] 中任一项所述的方法，其为用于纯化硅的方法。
- [0124] [6] 实施方案 [1] 和 [3] 至 [4] 中任一项所述的方法，其为用于纯化硅的方法，其中从磷中至少部分地纯化所述硅晶体。
- [0125] [7] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 中任一项所述的方法，其中接触所述第一熔融液体的所述硅为冶金级硅。
- [0126] [8] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 至 [7] 中任一项所述的方法，其中接触所述第一熔融液体的所述硅为具有高达约 60ppmw 的磷水平的冶金级硅。
- [0127] [9] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 至 [8] 中任一项所述的方法，其中接触所述第一熔融液体的所述硅为具有高达约 15ppmw 的硼水平的冶金级硅。
- [0128] [10] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 至 [9] 中任一项所述的方法，其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于约 4ppmw 的磷。
- [0129] [11] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 至 [10] 中任一项所述的方法，其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于约 3ppmw 的磷。
- [0130] [12] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 至 [11] 中任一项所述的方法，其中所述溶剂金属包含铜、锡、锌、铋、银、铟、铝、镉、镓、铊、镁、铅及其合金中的至少一种。
- [0131] [13] 实施方案 [1]、[3] 至 [4] 和 [6] 至 [12] 中任一项所述的方法，其中所述溶剂金属包含铝。
- [0132] [14] 实施方案 [1] 至 [13] 中任一项所述的方法，其中所述溶剂金属包含铝，并在所述第一熔融液体中以约 99.70 重量% 的量采用所述溶剂金属。
- [0133] [15] 实施方案 [1] 至 [14] 中任一项所述的方法，其中在所述第一熔融液体中以约 0.30 重量% 的量采用所述碳酸钠。
- [0134] [16] 实施方案 [1] 至 [15] 中任一项所述的方法，其中使所述第一熔融液体以约 1200:1000 的硅与第一熔融液体的重量比与硅接触。
- [0135] [17] 实施方案 [1] 至 [16] 中任一项所述的方法，其中在高于固相线温度的温度，冷却所述第二熔融液体以提供所述硅晶体和所述母液。
- [0136] [18] 实施方案 [1] 至 [17] 中任一项所述的方法，其中在固相线温度与液相线温度之间的温度下，冷却所述第二熔融液体以提供所述硅晶体和所述母液。
- [0137] [19] 实施方案 [1] 至 [18] 中任一项所述的方法，其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于约 3000ppmw 的铝。
- [0138] [20] 实施方案 [1] 至 [19] 中任一项所述的方法，其中与所述母液分离的所述硅晶体包含小于约 1500ppmw 的铝。
- [0139] [21] 实施方案 [1] 至 [20] 中任一项所述的方法，其中获得至少约 240kg 的硅晶体。
- [0140] [22] 实施方案 [1] 至 [21] 中任一项所述的方法，其中步骤 (a) 至 (d) 中的任何一个或多个步骤重复一次或多次。
- [0141] [23] 实施方案 [1] 至 [22] 中任一项所述的方法，其中步骤 (a) 至 (d) 中的每一个步骤都独立地重复一次或多次。

[0142] [24] 实施方案 [1] 至 [23] 中任一项所述的方法, 其以成批或连续方式进行。

[0143] [25] 实施方案 [1] 至 [24] 中任一项所述的方法, 其中所述母液包含至少约 1000ppmw 的铝。

[0144] [26] 实施方案 [1] 至 [25] 中任一项所述的方法, 其中所述硅晶体具有至少约 0.5cm 的平均中径。

[0145] [27] 实施方案 [1] 至 [26] 中任一项所述的方法, 其中由所述碳酸钠原位地形成氧化钠。

[0146] [28] 实施方案 [1] 至 [27] 中任一项所述的方法, 其中原位地形成所述碳酸钠。

[0147] [29] 实施方案 [1] 至 [28] 中任一项所述的方法, 其中由碳酸氢钠原位地形成所述碳酸钠。

[0148] [30] 实施方案 [1] 至 [29] 中任一项所述的方法, 其中所述碳酸钠从所述第一熔融液体中放出或释放二氧化碳 (CO₂)。

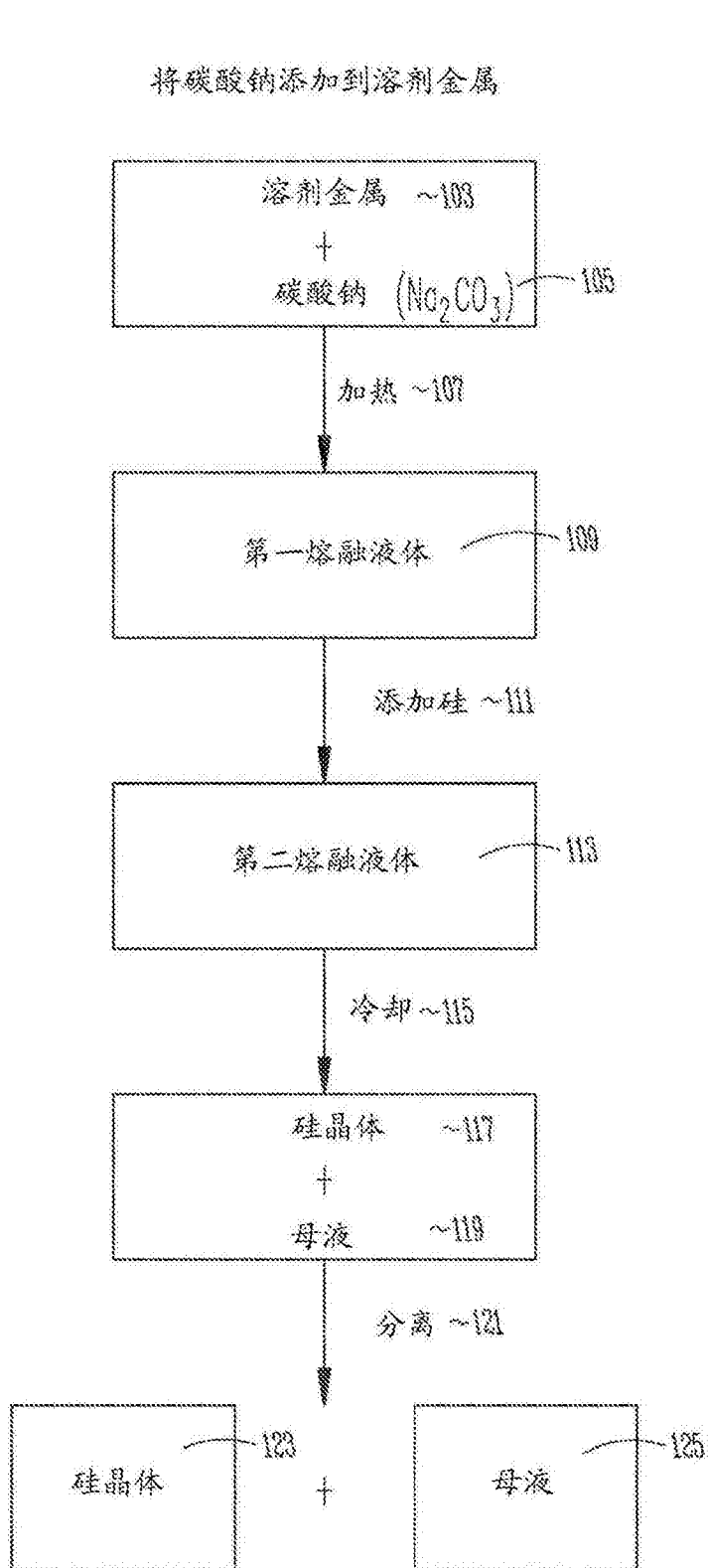


图1

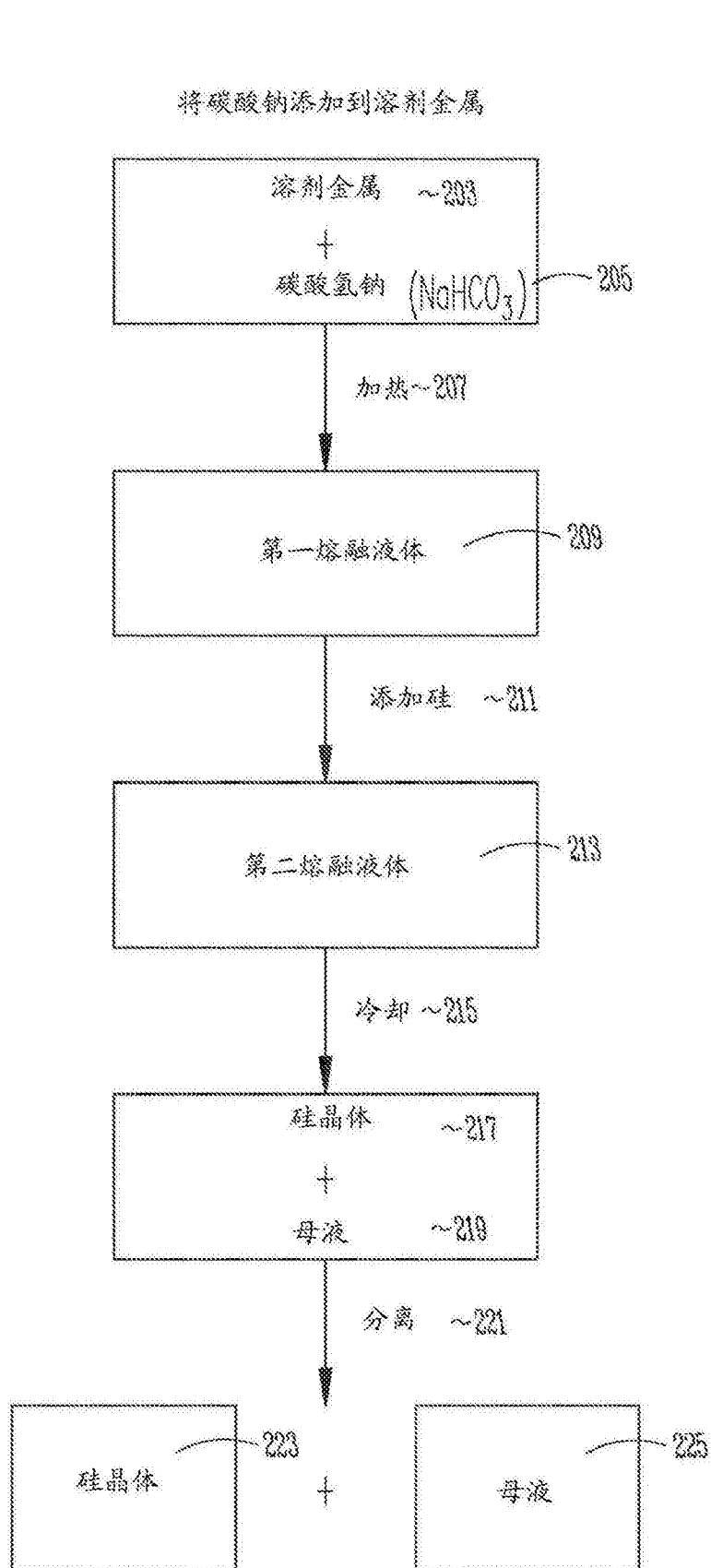


图2

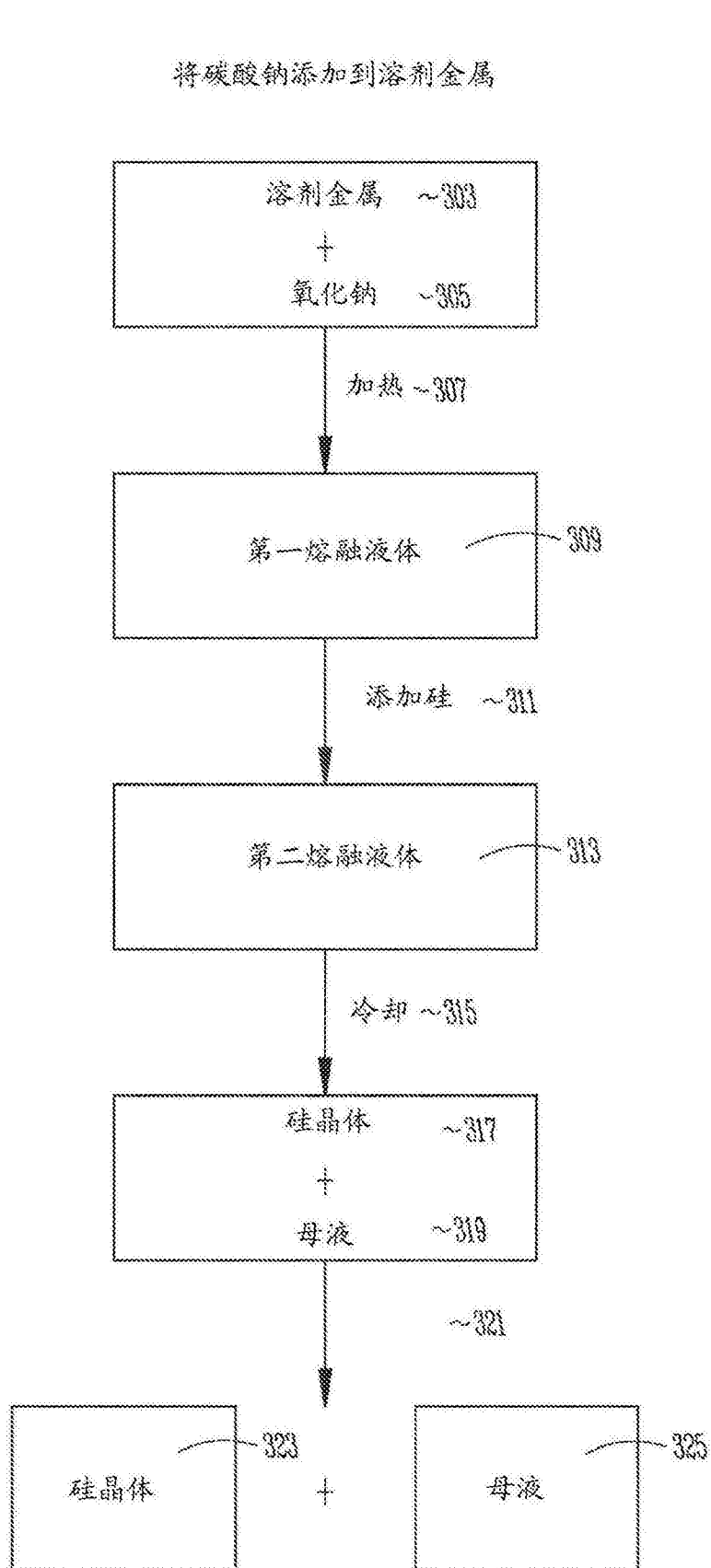


图3

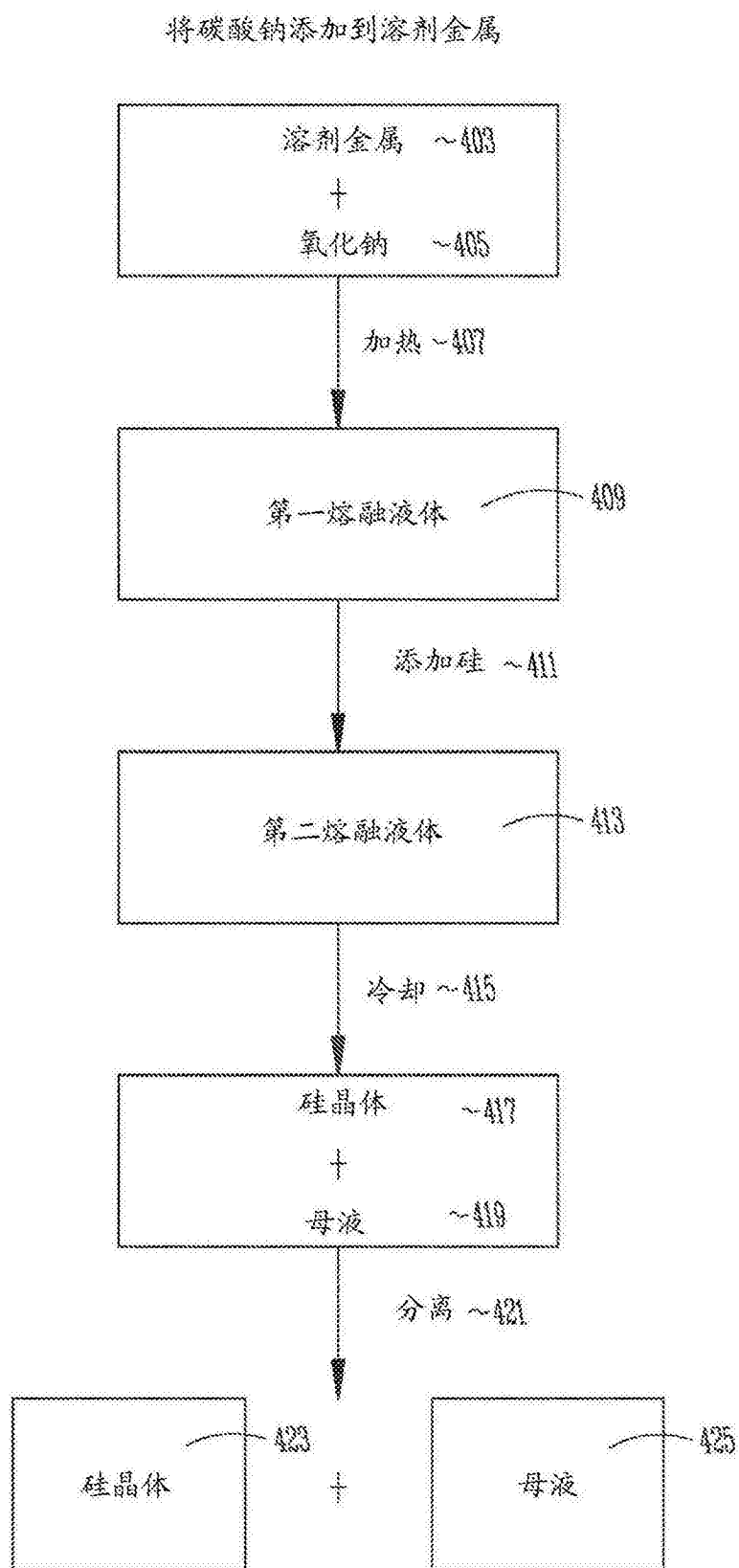


图4