

發明專利說明書

民國 98 年 8 月 修正

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

修正
補充
98年8月28日

※申請案號：97142362

※申請日期：97 年 11 月 03 日

※IPC 分類：C01B 33/02 (2006,01)
B01D 45/00 (2006,01)
H01L 21/30 (2006,01)

一、發明名稱：

(中) 由鋸切廢料回收矽的方法

(英) Method for recovering silicon from sawing waste

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 洛桑聯邦理工學院

(英) ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

代表人：(中) 1. 克拉克 基

(英) 1. CLERC, G.

地 址：(中) 瑞士洛桑市 1015

(英) 1015 Lausanne, Switzerland

國籍：(中英) 瑞士 SWITZERLAND

三、發明人：(共 1 人)

● 姓 名：(中) 赫夫曼 派崔克

(英) HOFFMANN, PATRIK

國 籍：(中) 瑞士

(英) SWITZERLAND

四、聲明事項：

◎ 本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 瑞士 ; 2007/12/19 ; 01965/07 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：由鋸切廢料回收矽的方法

一種由鋸切廢料分離且回收矽碎屑的方法，其特徵在於其包含以下步驟：

- 以降低矽碎屑表面能量之方式，處理鋸切廢料，以將矽碎屑脫氧化，
- 使用浮選液體及非氧化性浮選氣體，對經處理之鋸切廢料進行浮選法，及
- 回收在浮選液體表面之矽碎屑。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Method for recovering silicon from sawing waste

A method for separating and recovering silicon debris from sawing waste is characterized in that it comprises the following steps:

- treating the sawing waste so as to deoxidize the silicon debris in a manner that reduces their surface energy,
- applying to the sawing waste thus treated a flotation method using a flotation liquid and a nonoxidizing flotation gas, and
- recovering the silicon debris at the surface of the flotation liquid.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明適用於鋸切工業，且更特別意指半導體技術（例如在電子或光生伏打應用）中特別使用之用於製造矽晶片的矽鑄塊的鋸切。

【先前技術】

矽鋸切之最常用技術是線鋸切。此包括將矽鑄塊壓向平行之金屬線，該等金屬線藉滾筒來導引且進行連續移動或往返的移動。金屬線塗覆漿液，該漿液係由磨蝕劑粒子於冷卻劑及分散液體中所形成的懸浮液組成。磨蝕劑粒子係由例如碳化矽（SiC）、剛玉、或鑽石組成。液體是例如矽油或聚乙二醇。從鑄塊鋸切產生大量矽塵粒。此塵粒與由鋸切線所產生之金屬塵粒及離子混合至漿液中。矽塵粒之量可以高達鑄塊總質量之 50%。因此這代表重要之經濟損失。

在瑞士專利 CH692 138 中，描述一種用於回收且再利用一部分用過的漿液。此方法包括二個分離步驟，換言之，第一步驟，其中將磨蝕劑粒子從含有鋸切碎屑（亦即鑄塊所產生之矽塵粒及鋸切線所產生之金屬塵粒）之液體分離出；以及第二步驟，其中將液體從鋸切碎屑中分離出。此二步驟係藉例如離心作用來進行。在第二步驟中所產生之經純化的液體與在第一步驟結束時所回收之磨蝕劑粒子混合，以再構成漿液。在第二步驟結束時所回收之鋸切碎

屑儲存在廢料容器中。

【發明內容】

本發明要提供一種方法，使鋸切所產生之矽塵粒可被分離且回收以供再利用。

就此而論，提供一種用於從鋸切廢料分離且回收矽碎屑的方法，其特徵在於其包含以下步驟：

- 以降低矽碎屑表面能量之方式，處理鋸切廢料，以將矽碎屑脫氧化，
- 使用浮選液體及非氧化性浮選氣體，對經處理之鋸切廢料進行浮選法，及
- 回收在浮選液體表面之矽碎屑。

矽碎屑之脫氧化反應可以藉由與反應劑之化學反應而達成。反應劑是例如酸（諸如氫氟酸）、或氟化物（諸如氟化鈉（ NaF ）或氟化銨（ NH_4F ））。浮選氣體較佳是惰性氣體。浮選液體可以是含水液體。

在一特別具體實例中，鋸切廢料係由包含磨蝕劑粒子之用過的漿液所組成。這些磨蝕劑粒子的表面能量比浮選液體之表面能量高。磨蝕劑粒子係由例如碳化矽或剛玉組成。

在該處理步驟之前，可以提供固體－固體分離步驟，以從鋸切廢料中分離出部分的磨蝕劑粒子。在該處理步驟之前及在該固體－固體分離步驟之後，也可以提供固體－液體分離步驟，以從用過之漿液的液相中分離出其餘的固

相。

有利地，從在非氧化性氣氛中所進行之矽鋸切步驟產生鋸切廢料。

【實施方式】

當研讀以下詳細描述，同時參考所附之圖式時，本發明之其他特徵及優點將變為明顯，其中：

- 圖 1 是依本發明之較佳具體實例之矽碎屑分離及回收方法的方塊圖。

- 圖 2 至 4 概略地顯示矽碎屑所發生之化學反應。

參考圖 1，依本發明之較佳具體實例的分離及回收矽碎屑的方法包括步驟 S1 至 S6。

在步驟 S1 中，在線鋸切機中將一片矽（諸如鑄塊）切割或切薄片。鋸切線是由金屬（典型是鋼）製成，且塗覆漿液，該漿液係由磨蝕劑粒子於用以分散該等粒子之冷卻劑液體中所成之懸浮液所組成。磨蝕劑粒子是由具有高表面能量之硬材料（諸如碳化矽（SiC）或剛玉（結晶型氧化鋁））所製成。冷卻劑及分散液體是例如矽油或聚乙二醇。在鋸切期間，由鑄塊所產生之矽碎屑，由鋸切線所產生之金屬碎屑，及由線、其塗覆物或由機器之其他部分所產生之各種的污染物（離子或可溶性分子）與漿液混合。矽碎屑及金屬碎屑係呈粒子或塵粒型。從鋸切區所滴下之用過的漿液被收集於槽中如 CH 692 138 專利所述。

在步驟 S2 中，例如藉離心，對液相進行固體－固體

的分離作用，以從其餘用過之漿液的液相中分離出平均尺寸大於 5 微米之大而重的粒子。在此步驟中所回收的粒子實質是磨蝕劑粒子。將可能再將彼導入鋸切方法中。

在步驟 S3 中，例如藉離心，進行固體－液體分離，以從用過之漿液的液體中分離出殘餘的固相，此固相實質上係由平均尺寸低於 5 微米之小而輕的粒子組成。在此步驟中所回收之固體混合物實質含有矽粒子及金屬粒子，以及微細的（破碎的）磨蝕劑粒子。也可能將分離出的液體再導入鋸切方法中，以再構成具有所回收之磨蝕劑粒子的漿液。

步驟 S2 及 S3 相對應於 CH 692 138 專利中所述之分離步驟。

當矽係新近地被切割或破碎時，其表面顯現出懸吊（dangling）鍵結，此鍵結對應於不飽和鍵結位址或只為單一個電子佔據之分子軌道。這些位址或軌道特別在氧（ O_2 ）或水（ H_2O ）存在下，是具高度化學反應性的。圖 2（a）、3（a）及 4（a）概略地顯示新近切割的矽片之表面具有由短劃線所示之懸吊鍵結。當僅與氧接觸時，矽通常以圖 2（b）所說明之方式被氧化。當僅與水接觸時，矽通常以圖 3（b）所顯示之方式被氧化。當與氧及水接觸時，矽通常先以圖 4（b）中所示之方式被氧化，且之後以圖 4（c）中所示之方式被氧化。圖 4（c）中所示之結構是覆蓋天然氧化矽層的矽結構。如可見的，氧原子擴散於矽中且因此滲透於矽原子間。此外，形成 $Si:OH$ 端基

，且使此經氧化之矽有高的表面能量，亦即大的可濕性。
天然氧化矽層之厚度是屬奈米等級。

在依本發明之方法的步驟 S4 中，在步驟 S3 中所得之仍為潮濕的固體混合物被懸浮於稱為浮選液體之液體中。選擇該液體之量以使所得之混合物的黏度足夠低，典型是低於 $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，較佳是 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，例如在 1 至 $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 間。此混合可以藉助於任何適合之固體－液體混合器來達成，且固體粒子分散於液體中可以藉超音波作用而加速或改善。在以浮選液體稀釋之前，將反應劑添加至此混合物或至固體混合物中，以溶解至少部分矽粒子的氧化物層，且在這些粒子表面上產生 $\text{Si}:\text{H}$ 端基。圖 2 (c)、3 (c)、4 (d) 及 4 (e) 顯示藉由此反應劑與經氧化之矽的反應所得之最終結構。可以見到：矽粒子表面已排除其氧化物，且變為以藉共價鍵結而連接至矽之氫原子為端基。在圖 2 (c)、3 (c)、4 (d) 及 4 (e) 所說明之矽形式是安定的且具有低的表面能量，換言之，具有低的可濕性。反應劑對尚未被氧化之矽粒子（圖 2 (a)、3 (a) 及 4 (a)）的作用也將導致 $\text{Si}:\text{H}$ 端基之形成。不同於表面活性劑（其通常用於分離方法，以改良所測定之粒子的表面能量，且係由具有長鏈烴類（烷基鏈）的親兩性物（amphiphiles）組成，且藉由離子鍵結連接至粒子）， $\text{Si}:\text{H}$ 端基並不改良矽之化學性和機械性，或僅是無關緊要地改良。

浮選液體通常是含水液體，亦即，水或水溶液，較佳

是經脫氧的。

反應劑是例如酸，較佳是氫氟酸（HF）。此酸對氧化矽確實具有特別的選擇性，因為彼會快速地攻擊氧化矽，但僅僅緩慢地攻擊矽之未氧化的部分，或幾乎一點也不攻擊後者。然而，不排除使用氫氟酸以外之其他酸於本發明。

氟化物（氟化鈉（NaF）或氟化銨（NH₄F），更精確地是水溶性氟化物）是另一反應劑的範例。就氟化銨會使彼與浮選液體所形成之溶液保持鹼性之 pH 值，且因此避免氫氟酸蒸氣形成的觀點而言，氟化銨是有利的。氟化物與浮選液體之水反應，以形成氟化氫，該氟化氫與氧化矽反應以形成 Si-H 端基，如上文所述。

以通常之方式，任何能從矽中消除氧化物層且使矽具有低的表面能量的反應劑可能是適合的。

其後之步驟 S5 包含於藉浮選液體中進行浮選法以將矽粒子與其他粒子分離。浮選是基於粒子表面能量差異而分離粒子的技術。在含有上升至表面之氣體（所謂之浮選氣體）泡沫之液體中，具有低的表面能量（亦即表面能量低於液體之表面能量）的粒子會附著於氣體泡沫，同時具有高的表面能量（亦即表面能量高於液體之表面能量）的粒子會仍懸浮於液體中且將沉澱。具有低的表面能量之粒子因此在液體表面形成泡體，此泡體可以回收且乾燥。在文獻中可以發現數種浮選方法，特別是改良的方法，例如載劑浮選、油輔助之浮選、電浮選或溶解空氣的浮選。步

驟 S5 可以用這些方法之任一者來完成。然而，使用非氧化性氣體或氣體混合物（亦即在浮選期間不將矽表面氧化的氣體）以作為浮選氣體。較佳地，所用之浮選氣體是惰性氣體，諸如氮（ N_2 ）、氬（Ar）、或此二者之混合物，以保證此氣體與矽之間無化學反應。也可以使用這些惰性氣體之一者與氫（ H_2 ）之混合物。在此情況下，氫將能與矽反應以使矽表面充滿 Si:H 端基。

在步驟 S5 中，含矽粒子及其他粒子之浮選液體與加壓型之浮選氣體之混合可以用不同方式進行。此混合之一較佳具體實例包含利用唧筒將部分的浮選液體抽吸至液體—氣體混合器中，而後將此富含氣體之部分與浮選液體再混合。

在浮選期間，矽粒子與氣體泡沫上升至表面且形成泡體。磨蝕劑粒子以及金屬粒子沉澱或仍懸浮。離子或可溶分子形態之污染物仍溶於液體中。

矽粒子之低的表面能量使彼具疏水性。磨蝕劑粒子及金屬粒子之較大的表面能量使彼具親水性或比矽低的疏水性。矽粒子之 Si:H 端基特別具有極明顯的疏水性特徵。因此，矽可以容易地藉含水介質之浮選，而從其他粒子中分離出。然而，本發明不排除使用不含水的浮選液體。

在步驟 S6 中，泡體被回收而後乾燥。因此獲得高純度之矽粉末。此粉末可以在惰性氣氛中被包裝，以用在多種應用中。彼也可以被壓縮，於爐中燒結或熔化，而後澆鑄而再構成鑄塊。

在上述方法中，藉由在非氧化性氣氛（較佳是惰性氣體，例如在氬或氮下）中進行鋸切（步驟 S1），以限制矽之氧化作用，可以減少將矽粒子脫氧化且降低其表面能量所需之反應劑的量。較佳地，其他步驟（S2 至 S6）也在非氧化性或惰性氣氛中進行。

在本發明之變異型中，分離步驟 S2 及 S3 被抑制，且步驟 S4 直接應用於用過之漿液。在此情況中，浮選液體可以由漿液之液相組成，即，例如，於含水液體中稀釋或不於含水液體中之聚乙二醇。

將注意：除了使用磨蝕劑漿液的線鋸切之外，本發明亦可應用於的其他鋸切技術。矽切割操作（步驟 S1）確實可以使用固定磨蝕劑之方法來進行，例如包含一或數個鑲鑽石之金屬線的線鋸切，亦可為以帶鋸或以內徑刀片鋸進行之鋸切，其中切割工具之硬度係再次藉引入硬材料（例如鑽石）而獲得。在這些情況中，通常不使用磨蝕劑漿液，但仍使用一種液體，此液體具有消除在切割區所生成之熱及矽鋸切塵粒的功能。而後可以進行方法之步驟 S4 至 S6 以從切割工具之磨損所衍生之非所欲的碎屑中分離出矽。

【圖式簡單說明】

- 圖 1 是依本發明之較佳具體實例之矽碎屑分離及回收方法的方塊圖。

- 圖 2 至 4 概略地顯示矽碎屑所發生之化學反應。

十、申請專利範圍

1.一種由鋸切廢料分離且回收矽碎屑的方法，其特徵在於其包含以下步驟：

- 以降低矽碎屑表面能量之方式，處理鋸切廢料，以將矽碎屑脫氧化，
- 使用浮選液體及非氧化性浮選氣體，對經處理之鋸切廢料進行浮選法，及
- 回收在浮選液體表面之矽碎屑，

其中該矽碎屑之脫氧化作用係藉由與反應劑之化學反應來達成，且該反應劑係選自氫氟酸或另一種氟化物，及其中該浮選氣體是惰性氣體，及該浮選液體是含水液體。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該另一種氟化物是氟化鈉或氟化鉍。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋸切廢料是包含磨蝕劑粒子之用過的漿液。

4.如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該磨蝕劑粒子之表面能量比該浮選液體之表面能量高。

5.如申請專利範圍第 3 或 4 項之方法，其中該磨蝕劑粒子係由碳化矽或剛玉所組成。

6.如申請專利範圍第 3 項之方法，其另外包含在該處理步驟之前，將固體-固體分離之步驟，以從鋸切廢料中分離出部分的磨蝕劑粒子。

7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其另外包含在該處理步驟之前及在該固體-固體分離步驟之後，將固體-液體

分離之步驟，以從用過之漿液的液相中分離出其餘之固相。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋸切廢料係從在非氧化性氣氛中所進行之矽鋸切步驟所產生。

圖 1

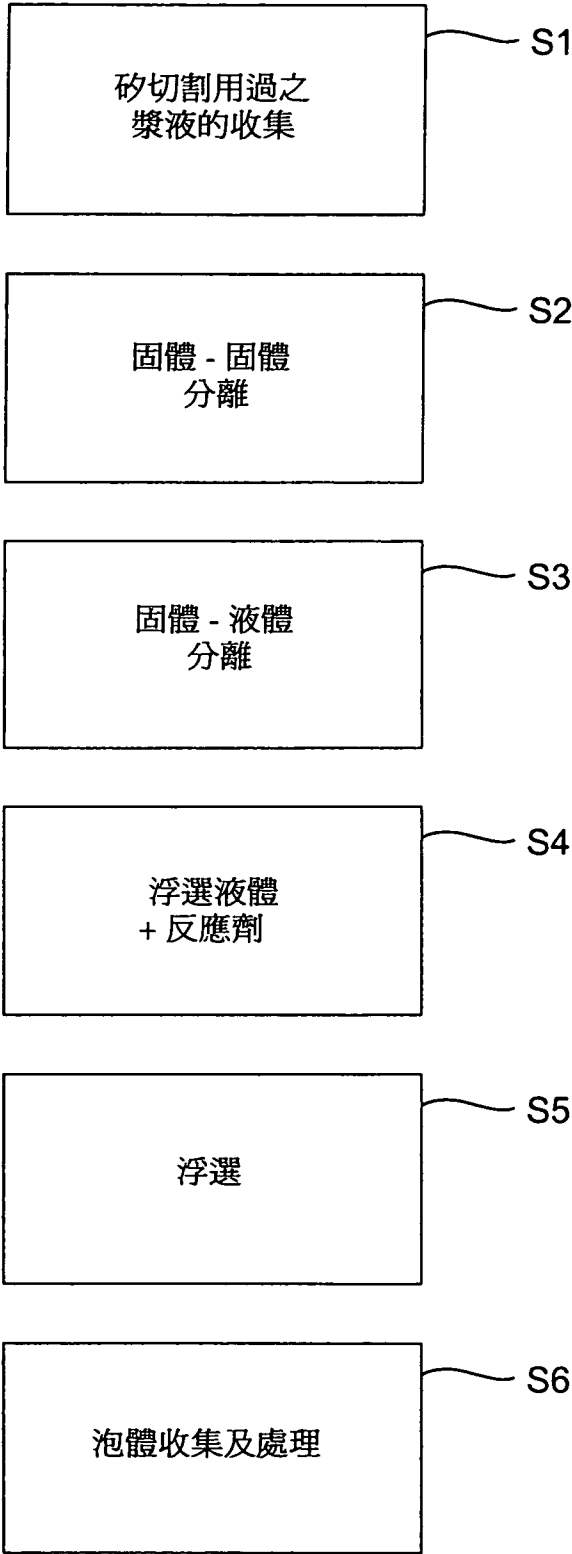


圖 2

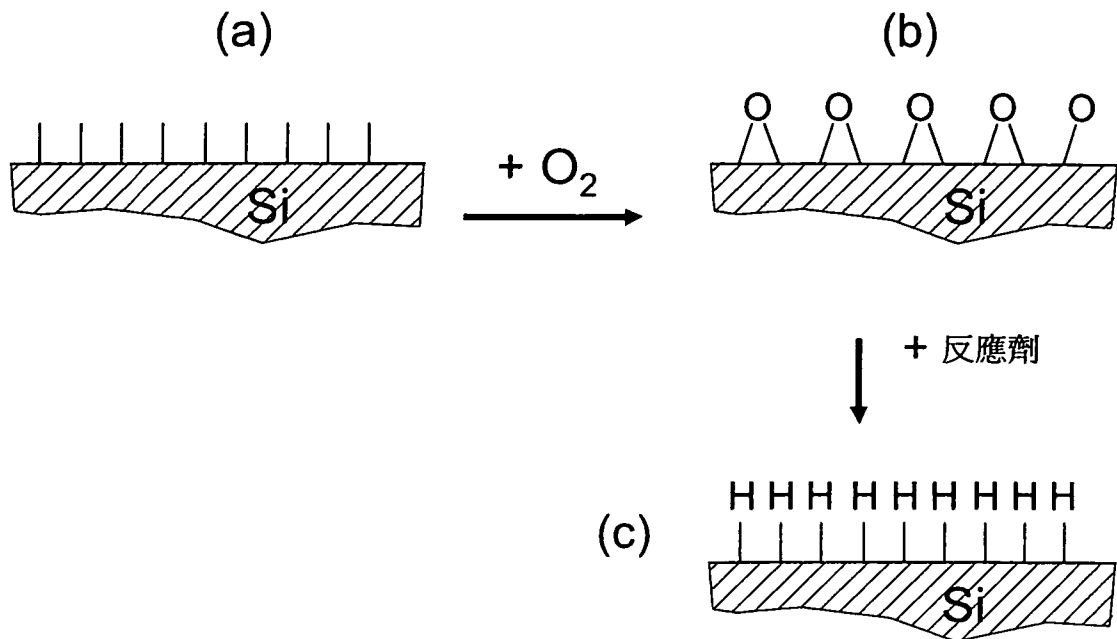


圖 3

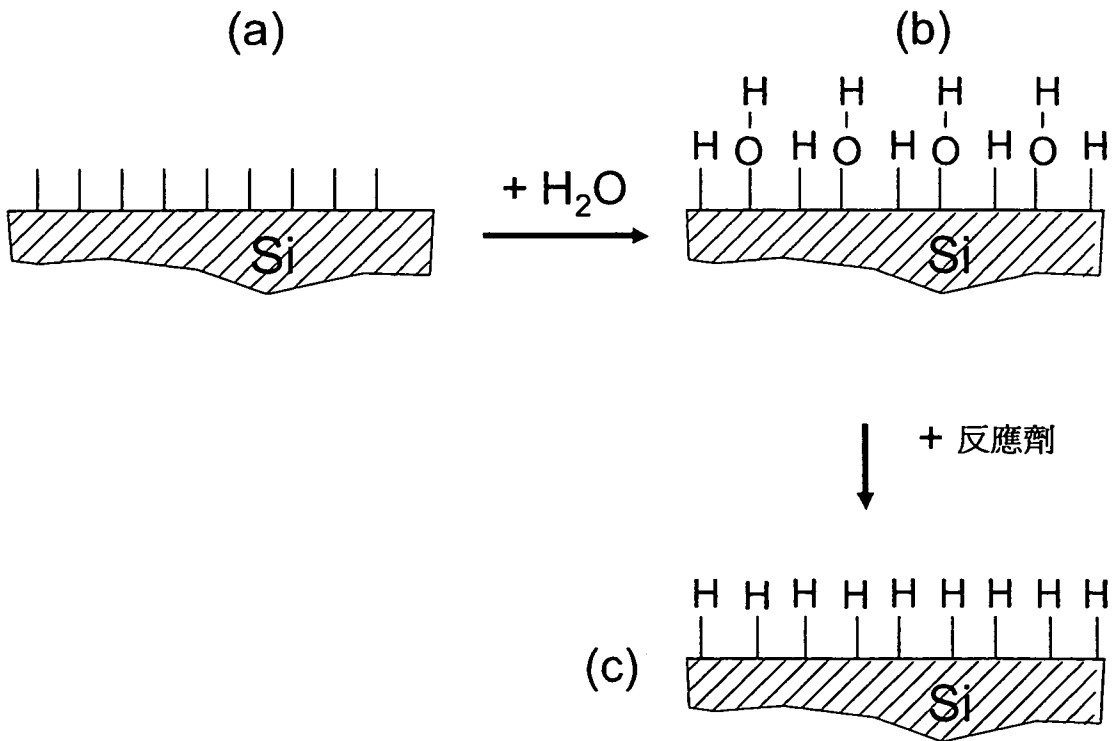


圖4

