

УДК 621.315:621.373

Т.В. Критська<sup>(1)</sup>, зав. кафедри, професор, д.т.н.  
Т.М. Литвиненко<sup>(2)</sup>, інженер

## ЕЛЕКТРОІМПУЛЬСНЕ ДРОБЛЕННЯ ВИСОКОЧИСТОГО КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

<sup>(1)</sup> Запорізька державна інженерна академія,<sup>(2)</sup> ВАТ «Запорізькі магістральні електричні мережі» національної компанії УКРЕНЕРГО

Выполнены экспериментальные исследования и реализован процесс дробления высокочистого кремния без использования загрязняющих процессов раскалывания на механических прессах и закалки в воде от температуры 600 °С. Разработана опытная установка, в которой дробление кремния происходит под действием упругой волны в воде, создаваемой мощным электрическим разрядом - катодонаправленным стримером. Электрогидравлическое дробление позволит сократить потери кремния в виде мелких фракций, снизит объемы используемых травильных растворов и улучшит экологию.

Ключевые слова: высокочистый кремний, электрический разряд, дробление, кислотная обработка, загрязнение поверхности

Виконано експериментальні дослідження та реалізовано процес дроблення високочистого кремнію без використання забруднюючих процесів розколювання на механічних пресах і загартування у воді від температури 600 °С. Розроблено дослідну установку, на якій дроблення кремнію відбувається під дією пружної хвилі у воді, що створюється потужним електричним розрядом - катодоспрямованим стримером. Електрогидравлічне дроблення дозволить скоротити втрати кремнію у вигляді дрібних фракцій, понизити обсяги травильних розчинів, що використовують, і поліпшити екологію.

Ключові слова: високочистий кремній, електричний розряд, дроблення, кислотна обробка, забруднення поверхні

There are carried out experimental researches and the process of crushing for high-clean silicon which is realized without the use of contaminating processes of cleavage on mechanical presses and tempering in water from a temperature 600 °С. It is worked out pilot apparatus, in which crushing of silicon takes place under the action of elastic wave in water, created by a powerful electric discharge – cathode directed streamer. The electro-hydraulic crushing will allow to shorten the losses of silicon as shallow factions, will reduce the volumes of the used etching solutions and will improve ecology.

Keywords: high-clean silicon, electric discharge, crushing, oxidization, contamination of surface

*Вступ.* Великомасштабне виробництво кремнію напівпровідникової чистоти, окрім основних технологічних операцій з одержання полі- та монокристалів, включає і ряд операцій щодо їх обробки. Насамперед, це операції з подрібнення (дроблення, різання) й очищення поверхні кремнію методами хімічного травлення. Зазначені операції призначено як для випуску сертифікованої готової продукції, так і для внутрішнього використання - у процесах подальшої металургійної переробки сировини.

*Аналіз досягнень.* Нині подрібнення стрижнів полікристалічного кремнію (рис. 1) здійснюють під час їх розколювання за допомогою механічних пресів з подальшим сортуванням шматків за розміром і відсіванням дрібних фракцій (менше ніж 3...5 мм та ін.). Більшість перерахованих операцій є механізованими, проте усунути забруднення кремнію домішками металів у результаті дроблення неможливо. Тому наступною операцією, перед відвантаженням готової продукції, є хімічна обробка шматків (трав-

лення) у суміші концентрованих кислот ( $HF$  – 49 %,  $HNO_3$  – 70 %) з наступним ретельним відмиванням у деіонізованій воді. Враховуючи необхідність дотримання умов нормованої витрати та кратності використання однієї порції травильника на один кілограм кремнію, послідовних відмивань поверхні кремнію, підприємство поставлене перед завданням утилізації значних обсягів відпрацьованих травильних розчинів та очищення водних стоків.



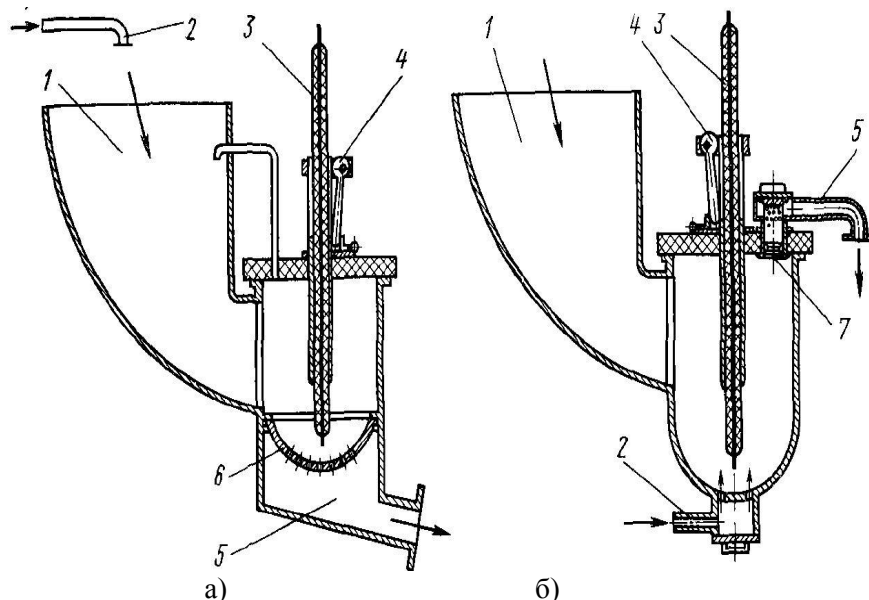
**Рисунок 1** – Вид стрижнів полікристалічного кремнію, одержаних методом водневого відновлення трихлорсилану

Спрощення цього завдання є можливим під час нагрівання великих шматків кремнію до температури 400...600 °С з наступними операціями загартування їх у деіонізованій воді, сушіння та розподілу на фракції.

Така технологія, розроблена компанією «PVA TePla» (Німеччина) дозволяє зменшити як забруднення кремнію металевими домішками під час дроблення, так і обсяги утилізованих травильних розчинів, що використовують, проте не вирішує проблему втрати кремнію у вигляді дрібних фракцій, кількість і побільшеність яких важко піддаються регулюванню. В цілях економії, ряд підприємств намагається використовувати дрібні фракції, що утворюються, як додання до сировинних завантажень у тигель під час проведення процесів вирощування монокристалів за методом Чохральського. Проте подібна

міра призводить до забруднення розплаву неконтрольованими домішками, переходу їх у зростаючий монокристал, слугує причиною появи точкових дефектів структури, подальшої їх трансформації на більші дефектні утворення, а також може призвести до аварійного розтріскування кварцового тигля та проливання розплаву.

Реалізувати високочистий процес дроблення кремнію, понизити його енергоємність, забезпечити заданий фракційний склад шихти, а також вирішити екологічні проблеми можливо під час використання нових технологій на основі електрофізичних методів обробки матеріалів. Розроблено ряд процесів подрібнення (рис. 2), які можна застосовувати залежно від твердості, рівня внутрішнього пружного напруження, а також трищинуватості матеріалу [1-3].



1 - завантажувальний бункер; 2 - подача води; 3 - позитивний електрод; 4 - затиск для регулювання довжини іскрового проміжку; 5 - вихід готового продукту; 6 - днище дробарки (негативний електрод); 7 - фільтр

**Рисунки 2** – Електрогідрравлічні дробарки для дроблення твердих матеріалів на великі (а) і дрібні фракції (б) [4]

Зокрема, в НДІ Імпульсних процесів і технологій НАНУ розроблено спосіб електророзрядного руйнування, де інструментом впливу на матеріал є ударні хвилі, створені високовольтним розрядом у рідині. Щільність енергії у каналі розряду є порівняною з об'ємною щільністю енергії вибухових речовин. На момент розряду хвиля тиску здійснює удар на поверхню матеріалу, частково відбивається та розтягує матеріал, і є причиною створення «відколених» тріщин, спучення поверхні та її руйнування [3]. Ефективність руйнування від наступних розрядів залежить від кількості та глибини проникаючих тріщин, що створюються, і може бути роз-

рахованою. Необхідну частоту розрядів встановлюють згідно вимог до гранулометричного складу. Продуктивна установка дроблення повинна забезпечувати енергетичний режим з енергією розряду  $\sim 1,25$  кДж [4].

Значних зменшень питомої енергетичної витрати за незначних габаритів обладнання та капітальних витрат може забезпечити імпульсна електророзрядна технологія [5]. Під час дії усередині об'єму рідини, що знаходиться у посудині, спеціально сформованого імпульсного електричного розряду навколо зони його створення виникають надвисокі гідрравлічні тиски, спроби здійснити корисну механічну роботу.

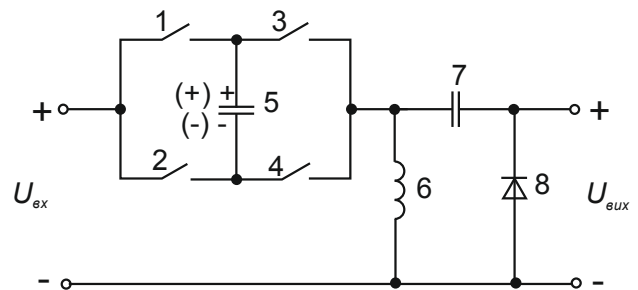
**Постановка завдання.** Проблема підготовки шихтових завантажень (розбиття стрижнів полікристалічного кремнію, розколювання та дроблення до потрібних фракцій шматків оборотів монокристалів великого діаметра та маси), без внесення забруднюючих домішок і з мінімальним використанням травильних розчинів, що очищають поверхню, яка є наявною у галузі напівпровідникової металургії, потребує свого вирішення.

**Головна частина досліджень.** Дослідженням, що виконано у справжній роботі, встановлено, що під час електроімпульсного дроблення між електродами виникає іонізований канал, що поширюється до електродів (стрімер). Катодострамований стрімер утворюється за суттєво меншої напруженості поля, тому його застосування є технічно перспективнішим. Наявність іонізованого каналу сприяє переведенню води на стан дуже пружного тіла та створенню зони руйнування.

Як показали результати розрахунків, виконаних у нинішній роботі, за напруги, прикладеної до розрядної камери  $U = 49$  кВ, виконується умова зародження стрімера. При цьому розрядний проміжок складає  $d = 2,45$  см. Для реалізації процесу імпульсного дроблення потрібним є забезпечення середнього значення напруженості поля у розрядному проміжку  $\sim 20$  кВ/см, тривалість фронту формованого імпульсу високої напруги 100...200 нс і частоти проходження імпульсів 0,5...2,0 Гц. Аналіз схем і методів формування високовольтних імпульсів показав ефективність принципу індуктивного накопичувача енергії у поєднанні з потужними напівпровідниковими переривачами (SOS-діодами).

Для реалізації технологічної установки з використанням стрімерного розряду необхідно створювати формувачі високовольтних імпуль-

сів із специфічними параметрами. Під час виконання нинішніх досліджень розроблено формувач високовольтних імпульсів, де за рахунок використання діода з властивостями різкого відновлення досягають формування імпульсів, які виходять, з напругою, значно більшою, ніж напруга джерела живлення. Схема розробленого формувача, що подана на рис. 3, містить міст з напівпровідникових ключів 1...4 і дозуючий конденсатор 5, який включено у діагональ моста. Індуктивний реактор 6 включено між негативним полюсом вхідної напруги та виходом напівпровідникового моста, а вихідний конденсатор 7 через діод 8 підключено до індуктивного реактора 6. Вихідну напругу знімають з діода 8, що має властивості різкого відновлення (наприклад, SOS-діод [7,8]).



**Рисунок 3** – Формувач високовольтних імпульсів [6]

Було зібрано установку та виконано експерименти щодо руйнування зразків полікристалічного кремнію в ємності з деіонізованою водою (5,0 МОм·см). Енергія одиничного імпульсу складала 500 Дж, частота генерації імпульсів - 0,5 Гц, амплітуда напруги імпульсів змінювалася від 40 до 80 кВ.

**Таблиця 1** – Результати ICP-MS аналізу полікристалічного кремнію, що досліджують

| Номер проби        | Номер куска  | Вміст поверхневих мікродомішок, ppbw |        |        |        |      |        |      |      |       |         |
|--------------------|--------------|--------------------------------------|--------|--------|--------|------|--------|------|------|-------|---------|
|                    |              | Na                                   | Al     | K      | Ca     | Cr   | Fe     | Ni   | Cu   | Zn    | Σ       |
| Контрольний зразок | 1            | 17,46                                | 6,00   | 16,22  | 33,68  | 1,67 | 10,23  | 3,02 | 4,78 | 11,78 | 104,84  |
|                    | 2            | 50,63                                | 3,17   | 40,74  | 65,23  | 1,16 | 10,47  | 1,16 | 1,67 | 8,32  | 182,55  |
|                    | 3            | 27,94                                | 2,94   | 24,68  | 47,52  | 3,51 | 20,72  | 2,47 | 1,64 | 10,92 | 142,34  |
|                    | серед. знач. | 32,01                                | 4,04   | 27,21  | 48,81  | 2,11 | 13,81  | 2,22 | 2,70 | 10,34 | 143,24  |
| Експеримент        | 1            | 107,39                               | 549,45 | 132,35 | 123,34 | 4,64 | 63,09  | 2,25 | 3,84 | 39,95 | 1026,30 |
|                    | 2            | 191,64                               | 591,65 | 266,70 | 182,36 | 4,13 | 92,09  | 2,87 | 4,42 | 29,16 | 1365,02 |
|                    | 3            | 175,14                               | 704,84 | 241,47 | 270,26 | 6,64 | 166,16 | 4,83 | 6,51 | 29,01 | 1604,86 |
|                    | серед. знач. | 158,06                               | 615,31 | 213,51 | 191,99 | 5,14 | 107,11 | 3,32 | 4,92 | 32,71 | 1332,06 |

Примітка: Σ - сума домішок

Було здійснено аналіз поверхні кремнієвих зразків до і після процесу електрогідралічного дроблення на вміст мікродомішок методом мас-

спектрометрії з індуктивно-пов'язаною плазмою (ICP-MS). (табл. 1 і 2).

**Таблиця 2** – Допустимий рівень поверхневих забруднень для хімічно обробленого полікристалічного кремнію

| Вимоги технології | Вміст поверхневих мікродомішок, ppbw |           |          |           |           |           |           |           | Сума домішок |  |
|-------------------|--------------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|--|
|                   | <i>Na</i>                            | <i>Al</i> | <i>K</i> | <i>Ca</i> | <i>Cr</i> | <i>Fe</i> | <i>Ni</i> | <i>Cu</i> | <i>Zn</i>    |  |
|                   | ≤ 5                                  |           |          |           | ≤ 1       | ≤ 10      | ≤ 1       | ≤ 1       | ≤ 2          | $\Sigma_{Na, Cr, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn}$ |

Враховуючи попередній характер досліджень, не передбачувальний вибір матеріалу та конструкції електродів, рівень забруднення поверхні зразка є цілком задовільним.

**Висновки.** В результаті використання методу електрогідралічного дроблення та розробленої установки можна реалізувати безпилоче руйнування кремнію, забезпечити необхідний розмір шматків (за рахунок регулювання амплітуди та частоти дотримання імпульсів напруги), суттєво скоротити втрати кремнію у вигляді дрібних (менше ніж 2,0 мм) фракцій. Показано, що необхідна для дроблення кремнію ударна хвиля мо-

же створюватися потужним електричним розрядом у деіонізованій воді. Можливо суттєве, порівняно з процесом механічного дроблення, зниження обсягів кислот, що використовують для очищення поверхні кремнію, зменшення витрат на процедуру хімічної обробки. Можливість виконання дроблення кремнію у деіонізованій воді дозволить у перспективі практично повністю відмовитися від використання кислотної обробки, що дозволить усунути викиди шкідливих речовин ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $F^-$  та ін.), а також поліпшити екологію.

### Бібліографічний список

1. **Гаврилов, Г. Н.** Разрядно-импульсная технология обработки минеральных сред [Текст] / Г. Н. Гаврилов, Г. Г. Горовенко, П. П. Малюшевский, А. Г. Рябинин. – Киев : Наукова думка, 1976. – 164 с. – Библиогр.: с. 162-163. – 150 экз.
2. **Ризун, А. Р.** К вопросу об определении производительности электроразрядного разрушения хрупких неметаллических материалов [Текст] / А. Р. Ризун, В. М. Косенков // Электронная обработка материалов. – 2001. – № 1. – С. 45-50. – Библиогр.: с. 50.
3. **Ризун, А. Р.** Электроразрядное разрушение неметаллических материалов [Текст] / А. Р. Ризун, В. Н. Цуркин // Электронная обработка материалов. – 2002. – № 1. – С. 83-85. – Библиогр.: с. 85.
4. **Гулый, Г. А.** Оборудование и технологические процессы с использованием электрогидравлического эффекта [Текст] / Г. А. Гулый, П. П. Малюшевский, Е. В. Кривицкий. – М. : Машиностроение, 1977. – 320 с. – Библиогр.: с. 308-309. – 1500 экз.
5. **Патент 2142562 Российская Федерация, МПК Е 21 С 37/18.** Электроимпульсный способ разрушения горных пород и искусственных материалов [Текст] / А. М. Адам, С. Г. Боев, В. Ф. Бажов, Д. В. Жгун, Б. С. Левченко, В. М. Муратов, С. С. Пельцман ; патентообладатель НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете. – № 97118215/03; заявл. 04.11.1997; опубл. 10.1.1999.
6. **Патент 68488 Україна, МПК Н03К 3/53.** Формувач високовольтних імпульсів [Текст] / Т. М. Литвиненко ; патентоволодар Запорізька державна інженерна академія. – № u201111130; заявл. 19.09.2011; опубл. 26.03.2012. – Бюл. № 6.
7. **Дарзнец, С. А.** SOS-диоды: наносекундные прерыватели сверхплотных токов [Текст] / С. А. Дарзнец, С. К. Любутин, С. Н. Рукин и др. // Электротехника. – 1999. – № 4. – С. 20-28. – Библиогр.: с. 28.
8. **Дарзнец, С. А.** SOS-эффект: наносекундный обрыв сверхплотных токов в полупроводниках [Текст] / С. А. Дарзнец, Ю. А. Котов, Г. А. Месяц, С. Н. Рукин // Доклады Российской Академии Наук. – 1994. – Т. 334, № 3. – С. 304-306. – Библиогр.: с. 306.

Стаття надійшла до редакції 22.05.2016 р.  
Рецензент, проф. Д.І. Лівензон