



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 501**

51 Int. Cl.:
C01B 33/037 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02767590 .9**

96 Fecha de presentación : **22.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1409405**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54

Título: **Silicio metalúrgico de alta pureza y procedimiento de elaboración.**

30

Prioridad: **23.07.2001 FR 01 09788**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.04.2011

73

Titular/es: **FERROPEM**
517 avenue de la Boisse
73000 Chambéry, FR
Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)

72

Inventor/es: **Baluais, Gérard;**
Caratini, Yves;
Delannoy, Yves y
Trassy, Christian

74

Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 357 501 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de elaboración de silicio metalúrgico de alta pureza del que una de las aplicaciones es la fabricación de paneles para la conversión de la energía luminosa, en particular de la energía solar, en energía eléctrica, designado con el término de silicio fotovoltaico.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Las aplicaciones del silicio de alta pureza son múltiples y requieren, cada una, unas especificaciones particulares. La pureza requerida por la aplicación fotovoltaica puede extenderse en un campo relativamente amplio, puesto que el rendimiento energético y el comportamiento ante el envejecimiento de las células solares dependen de la calidad del silicio de alta pureza utilizado, lo cual deja a los fabricantes de paneles solares unas posibilidades de elección en materia de relación calidad/precio.

15 Los productos desclasificados procedentes de la fabricación de silicio electrónico han constituido durante bastante tiempo la principal fuente de silicio de calidad fotovoltaica, pero esta fuente resulta insuficiente para satisfacer la demanda creciente del mercado, lo cual requiere orientarse hacia otras fuentes de silicio, como el silicio metalúrgico elaborado por reducción carbotérmica de la sílice en horno eléctrico de arco, y utilizado principalmente como materia prima en química y como elemento de aleación del aluminio. La calidad de silicio metalúrgico utilizado para la síntesis de los clorosilanos, materia primera de la fabricación de las siliconas, presenta sin embargo unas especificaciones muy alejadas de las del silicio fotovoltaico, y sólo se puede prever su utilización en esta aplicación con un afinado importante. El coste de este afinado aumenta muy rápidamente con el nivel de pureza: así, el silicio de calidad electrónica tiene un coste del orden de 30 veces el del silicio metalúrgico. Las especificaciones requeridas por la aplicación fotovoltaica dependen de las calidades demandadas a nivel de las células: los mejores rendimientos requieren un silicio que responde a la especificación: Boro < 3 ppm, fósforo < 10 ppm, total de las impurezas metálicas < 300 ppm y preferentemente < 150 ppm.

25 El coste del afinado para obtener este nivel de pureza sigue siendo elevado y poco competitivo para la aplicación fotovoltaica. Entre las técnicas de afinado del silicio líquido, se ha desarrollado progresivamente el afinado por plasma que permite reducir los contenidos en boro y en fósforo hasta unos valores de algunos ppm.

30 La patente FR 2 585 690 de Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques describe un afinado en dos tiempos, que comprende una fusión con plasma con, como gas plasmágeno, una mezcla hidrógeno-argón, y a continuación un afinado con plasma con, como gas, una mezcla hidrógeno-argón-oxígeno. Esta técnica adolece de varios inconvenientes:

- el de utilizar hidrógeno a alta temperatura, lo cual, en una realización industrial del procedimiento, puede provocar fugas de hidrógeno y por lo tanto problemas de seguridad difíciles de resolver,
- el de realizar una fusión con plasma cuya productividad es baja,
- el de utilizar oxígeno que genera una escoria durante el tratamiento, escoria que constituye una barrera entre el silicio líquido en curso de afinado y los constituyentes del plasma, lo cual ralentiza la cinética del afinado. Además, esta escoria se reúne progresivamente en los bordes del crisol para formar un anillo de suciedad sólida a nivel del afloramiento del líquido, lo cual necesita una limpieza ulterior. Durante las operaciones, estas limpiezas sucesivas dañan y fragilizan los crisoles y reducen su duración de vida.

40 La patente EP 0 459 421 (Kawasaki Steel) describe el afinado del silicio por plasma en crisol síliceo, o revestido de un relleno refractario síliceo, utilizando como gas plasmágeno un gas inerte al que se le ha añadido 0,1 a 10% de vapor de agua, y, de manera facultativa, polvo de sílice en una proporción inferior a 1 kg de sílice por Nm³ de gas.

Tal como en el caso anterior, este modo de realización favorece la formación de una película de óxido en la superficie del silicio, lo cual tiene por consecuencia ralentizar la cinética del afinado. La patente precisa incluso que conviene evitar sobrepasar un contenido en oxígeno de 0,05% en el silicio fundido.

45 Además, el hecho de actuar con un soplete de plasma soplado o de plasma transferido constituye una aportación de impurezas a nivel del silicio, puesto que el desgaste del cátodo del soplete debido a la volatilización del metal del que está constituido contribuye a contaminar el plasma formado, que a su vez contamina el silicio.

50 La patente FR 2 772 741 del CNRS describe un afinado del silicio líquido con una mezcla gaseosa cloro-hidrógeno-vapor de agua, que adolece de los mismos inconvenientes que el caso anterior, en particular una velocidad de fusión del silicio sólido muy lenta, con, además, la desventaja de trabajar con un crisol frío, que genera unas pérdidas térmicas importantes y conduce a unos consumos de energía muy elevados del orden de 50.000 kWh/t a 100.000 kWh/t, mientras que para la fabricación del silicio líquido mediante carborreducción de la sílice puede resultar suficiente 8.100 kWh/t, y que la fusión del silicio sólido sólo necesita 900 kWh/t. Además, el recurso a la técnica del crisol frío no permite concebir unas herramientas de tamaño industrial.

La invención tiene por lo tanto como objetivo obtener un silicio, procedente de silicio metalúrgico, de pureza aceptable para la utilización como material fotovoltaico, así como un procedimiento económico de elaboración industrial de este material a partir de silicio metalúrgico.

OBJETO DE LA INVENCION

5 La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un silicio destinado en particular a la fabricación de células solares que contienen un total de impurezas comprendido entre 100 y 400 ppm, y preferentemente comprendido entre 100 y 250 ppm, un contenido en elementos metálicos comprendido entre 30 y 300 ppm y preferentemente entre 30 y 150, un contenido en boro comprendido entre 0,5 y 3 ppm, y preferentemente entre 0,5 y 2 ppm, y una relación entre contenido en fósforo y boro comprendida entre 1 y 3, designado con el término de silicio
10 fotovoltaico a partir de un silicio metalúrgico afinado con oxígeno o con cloro y que contiene menos de 500 ppm de elementos metálicos, que comprende:

- la refusión bajo atmósfera del silicio sólido con menos de 500 ppm de elementos metálicos en horno eléctrico equipado con un crisol caliente,
- la transferencia del silicio fundido para realizar un afinado con plasma, en un horno eléctrico equipado con un
15 crisol caliente,
- el afinado con plasma con, como gas plasmágeno, una mezcla de argón y de por lo menos un gas de entre el grupo constituido por el cloro, el flúor, el ácido clorhídrico y el ácido fluorhídrico,
- la colada bajo atmósfera controlada en una lingotera en la que se realiza una solidificación segregada.

20 La preparación de un silicio metalúrgico con menos de 500 ppm de elementos metálicos se lleva a cabo preferentemente mediante una primera operación de solidificación segregada.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

Las investigaciones realizadas por el solicitante han permitido mostrar que, bajo ciertas condiciones y para ciertos elementos, podía ser suficiente para el silicio fotovoltaico un grado de pureza menor que para el silicio de calidad electrónica, obteniendo al mismo tiempo buenos rendimientos para las células fotovoltaicas.

25 Así, el fósforo aparece como un elemento sustancialmente menos perturbador que el boro y, sin degradar demasiado el rendimiento de las células, se puede aceptar un contenido en fósforo de hasta 10 ppm. Por otra parte, las diferentes impurezas de los elementos de los grupos III y V de la clasificación de Mendeleiev tienen una importancia menor sobre los rendimientos de las células y un silicio que contiene un total de las impurezas de menos de 400 ppm,
30 un contenido en boro comprendido entre 0,5 y 3 ppm y un contenido en fósforo comprendido entre 1 y 3 veces el contenido en boro proporciona excelentes resultados, con la condición de que el total de las impurezas metálicas siga siendo inferior a 300 ppm, y preferentemente a 150 ppm.

Dicho material presenta por lo tanto un gran interés si se consigue producirlo a un coste competitivo, es decir muy inferior al del silicio de calidad electrónica. El procedimiento de fabricación según la invención responde a esta exigencia. La materia prima de base es el silicio metalúrgico producido industrialmente mediante la reducción
35 carbotérmica del cuarzo en el horno eléctrico de arco, y más precisamente la calidad "química" destinada a la síntesis de los clorosilanos para la fabricación de las siliconas.

Esta calidad se obtiene con la ayuda de un afinado oxidante del silicio metalúrgico en el estado líquido y permite alcanzar unas especificaciones tales que por ejemplo: Fe < 0,30%; Ca < 0,10%; Al < 0,30%. Los contenidos en boro se sitúan en general entre 20 y 50 ppm y los contenidos en fósforo entre 30 y 100 ppm. Este tipo de material
40 contiene asimismo otras impurezas, en particular titanio, carbono y oxígeno, pero también vanadio, cromo, manganeso, níquel y cobre en estado de trazas.

La realización de un procedimiento de afinado con cloro tal como el descrito por el solicitante en la patente EP 0 720 967 permite alcanzar ya sobre silicio líquido unos niveles de oxígeno de 400 ppm. La experiencia ha demostrado además que este tipo de afinado permite asimismo alcanzar unos niveles de carbono del orden de 100 ppm.

45 Por otra parte, el acceso a unas materias primas bajas en hierro, así como el desarrollo de la tecnología de los electrodos compuestos, permite en la actualidad una disminución significativa de los contenidos en hierro del silicio metalúrgico; además, la técnica de segregación durante la solidificación permite asimismo, si es necesario, disminuir aún más notablemente los contenidos en hierro de este tipo de silicio.

50 Después de este primer afinado con oxígeno o con cloro, se procede, si es necesario, a una solidificación segregada para separar un silicio sólido con menos de 500 ppm de elementos metálicos y concentrar las impurezas metálicas en un silicio líquido enriquecido que contiene de 0,5 a 1% de elementos metálicos. El enfriamiento de la masa colada se controla para limitar la velocidad de progresión del frente que debe permanecer inferior a $2 \cdot 10^{-5}$ m/s, y preferentemente a 10^{-5} m/s; y se obtiene de 48 a 52% de silicio sólido con menos de 500 ppm de elementos metálicos.

5 Se procede a continuación a una refusión por lotes bajo atmósfera neutra, por ejemplo de argón, en horno eléctrico, preferentemente de inducción, del silicio sólido con menos de 500 ppm de elementos metálicos, en crisol caliente clásico, en carbono, en grafito o en carburo de silicio, o bien con un relleno refractario constituido por sílice sinterizada. El generador eléctrico que alimenta el horno de inducción trabaja a unas frecuencias que dependen del diámetro del crisol, y comprendidas típicamente entre 500 y 5.000 Hz. Se conserva un pie de baño después de cada colada para facilitar el reinicio de la operación siguiente.

10 Se transfiere a continuación el silicio fundido en un segundo horno eléctrico, preferentemente de inducción, equipado con el mismo tipo de crisol para realizar el afinado con plasma. El plasma se obtiene mediante un soplete inductivo alimentado por una fuente de tensión eléctrica de frecuencia comprendida entre 100 kHz y 4 MHz. El gas plasmágeno utilizado para realizar la operación está constituido por una mezcla de argón y de cloro, de flúor, de ácido clorhídrico o fluorhídrico, estando la proporción de argón utilizada comprendida entre 5 y 90% y preferentemente entre 50 y 70%. En estas condiciones, el afinado del silicio da lugar a la formación de compuestos gaseosos, lo cual evita la formación de suciedad líquida o sólida en el crisol del horno. Para favorecer el inicio de la operación, se puede añadir un poco de cloruro de magnesio anhidro en la superficie del silicio, sin que esto perturbe el afinado.

15 Se procede a continuación a la colada bajo atmósfera inerte controlada en una lingotera en la que se realiza una segunda operación de solidificación segregada; el enfriamiento de la masa colada se controla para, en esta etapa del procedimiento, limitar la velocidad de progresión del frente que debe permanecer inferior a 10^{-5} m/s y preferentemente inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ m/s. La proporción de silicio sólido obtenido con menos de 300 ppm de impurezas metálicas se sitúa entre 80% y 86%, y la proporción de silicio líquido restante, enriquecido con elementos metálicos, se sitúa entre 14% y 20%.

25 La transferencia del silicio líquido entre la operación de refusión y la operación de afinado con plasma se realiza preferentemente mediante el desplazamiento del conjunto constituido por la carcasa del horno de inducción que contiene un inductor, un crisol y el silicio líquido, desde la estación de refusión hasta la estación de tratamiento con plasma. Este conjunto está construido de manera que pueda ser retirado rápidamente e introducido de nuevo sobre los generadores eléctricos estáticos a 500 Hz - 5.000 Hz con los que están equipados al mismo tiempo el puesto de fusión y el puesto de tratamiento con plasma. Este último está equipado además con un soplete de plasma inductivo fijo y con su generador eléctrico, también fijo. Esta disposición del material y esta manera de proceder tienen por objetivo evitar un trasvase de silicio líquido.

30 El conjunto de la hilera permite preparar a partir de silicio con 0,25% de hierro, 0,10% de calcio, 0,30% de aluminio, 20 a 50 ppm de boro y 30 a 100 ppm de fósforo, aproximadamente 48 a 52% de silicio que contiene de 0,5 a 1% de impurezas metálicas, 7 a 10% de silicio que contiene de 500 a 1.500 ppm de impurezas metálicas y 40 a 43% de silicio de alta pureza según la invención.

35 El consumo de energía es de aproximadamente 7.000 kWh/t de silicio de alta pureza, al que es necesario añadir los aproximadamente 11.000 kWh/t necesarios para la elaboración de la materia de base, lo cual da un total del orden de 18.000 kWh/t para el silicio de alta pureza obtenido.

El silicio de alta pureza obtenido mediante este procedimiento presenta la composición siguiente:

Boro: 0,5 a 3 ppm; fósforo/Boro entre 1 y 3;

Total de las impurezas: 100 a 400 ppm,

Total de las impurezas metálicas: 30 a 300 ppm,

40 Fe: 10 a 200 ppm,

Carbono: 20 a 50 ppm;

Oxígeno: 50 a 100 ppm;

Calcio: 5 a 30 ppm;

Aluminio: 5 a 30 ppm;

45 Titanio: 2 a 20 ppm.

Aumentando la duración del tratamiento con plasma, se puede obtener un silicio de alta pureza de calidad sustancialmente mejor, tal que:

Boro: 0,5 a 2 ppm;

Fósforo/Boro entre 1 y 3;

50 Total de las impurezas: 100 a 250 ppm,

Total de las impurezas metálicas: 30 a 150 ppm,

Fe: 10 a 20 ppm,

Carbono: 10 a 30 ppm;

Oxígeno: 20 a 50 ppm;

5

Calcio: 5 a 10 ppm;

Aluminio: 5 a 10 ppm;

Titanio: 2 a 5 ppm.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

10

En la producción de silicio, se ha extraído de un horno eléctrico de arco sumergido una bolsa de 2t de silicio líquido que ha sido objeto de un afinado oxidante; el silicio líquido extraído de la bolsa ha dado en el análisis ICP:

Hierro = 0,24%; Calcio: 98 ppm; Aluminio: 245 ppm; Titanio: 240 ppm;

Boro: 32 ppm; Fósforo: 19 ppm; Carbono: 100 ppm; Oxígeno: 1.200 ppm.

15

Una parte de este silicio líquido ha sido colado en una lingotera de sílice sinterizada equipada con un pico de colada, de una capacidad de 600 kg de silicio; esta lingotera, de una superficie de 2 m², ha sido dispuesta en un horno de reverbero calentado eléctricamente por medio de barras de grafito que sirven de resistencias, realizándose las fugas térmicas del horno principalmente por la solera. La potencia del horno ha sido ajustada a 40 kW para obtener una solidificación de 50% del silicio en aproximadamente 1,25 h. Después de 75 minutos de espera, el líquido que queda en la lingotera ha sido colado mediante el pico de colada y ha dado un lingote de 290 kg.

20

El silicio sólido que queda en la lingotera, de una masa de 294 kg ha dado en el análisis: Hierro = 285 ppm; Calcio: 24 ppm; Aluminio: 14 ppm; Titanio: 9 ppm; Boro: 28 ppm; Fósforo: 10 ppm; Carbono: 100 ppm; Oxígeno: 800 ppm. Para disponer de una cantidad suficiente de silicio de esta calidad, la operación ha sido realizada varias veces.

25

El silicio obtenido ha sido refundido por lotes de 200 kg bajo atmósfera de argón en horno de inducción de 250 kW que trabaja a 1.200 Hz empezando con un pie de baño de silicio líquido metalúrgico; la producción de los tres primeros lotes ha sido rechazada para asegurar una limpieza correcta del horno.

30

La producción de los lotes siguientes ha sido transferida lote por lote para el tratamiento de afinado del puesto de refusión hacia el puesto de tratamiento con plasma por transferencia completa del conjunto de la carcasa del horno, del inductor, del crisol y del silicio líquido. El puesto de tratamiento con plasma está equipado con un generador idéntico al de la estación de refusión y con un conjunto fijo que comprende un soplete de plasma inductivo y un generador a 150 kHz. El soplete está alimentado por una mezcla gaseosa constituida por 40% de HCl y 60% de argón. La duración del tratamiento ha sido de 1 hora por lote.

35

Cada lote de silicio tratado con plasma ha sido objeto a continuación de una solidificación segregada en una lingotera de 0,67 m² equipada con un pico de colada y dispuesta en un horno de reverbero calentado eléctricamente por medio de barras de grafito que sirven de resistencias, realizándose principalmente las fugas térmicas del horno por la solera. La potencia del horno ha sido mantenida a 45 kW. La colada del líquido se ha realizado después de 3 horas de espera. La masa colada ha dado un lingote de 36 kg, mientras que la masa de silicio solidificada recuperada ha sido de 162 kg.

40

El silicio bruto de tratamiento con plasma ha constituido el objeto de un muestreo sobre líquido; los análisis han dado:

Hierro = 280 ppm; Calcio: 23 ppm; Aluminio: 14 ppm; Titanio: 9 ppm;

Boro: 3 ppm; Fósforo: 8 ppm; Carbono: 50 ppm; Oxígeno: 80 ppm.

El silicio sólido obtenido después de la segregación efectuada después del afinado con plasma ha dado en el análisis:

45

Hierro = 160 ppm; Calcio: 9 ppm; Aluminio: 8 ppm; Titanio: 5 ppm;

Boro: 3 ppm; Fósforo: 8 ppm; Carbono: 50 ppm; Oxígeno: 90 ppm.

EJEMPLO 2

El ensayo del ejemplo 1 se volvió a realizar buscando impulsar el procedimiento al máximo de sus posibilidades en términos de calidad del silicio final.

5 En la producción de silicio, se ha extraído de un horno de arco eléctrico sumergido una bolsa de 2t de silicio líquido que ha sido objeto de un tratamiento de afinado con cloro; el silicio líquido extraído en la bolsa ha dado en el análisis:

Hierro = 0,25%; Calcio: 90 ppm; Aluminio: 210 ppm; Titanio: 240 ppm;

Boro: 32 ppm; Fósforo: 20 ppm; Carbono: 100 ppm; Oxígeno: 400 ppm.

10 Esta bolsa se ha tratado a continuación bajo presión reducida durante 30 minutos con inyección de argón en el fondo de la bolsa a través de un ladrillo poroso; el caudal de argón era de 0,7 Nm³/hora.

15 Una parte del silicio líquido así obtenido ha sido colada en una lingotera de sílice sinterizada equipada con un pico de colada, de una capacidad de 600 kg de silicio; esta lingotera, de una superficie de 2 m² ha sido colocada en un horno de reverbero calentado eléctricamente por medio de barras de grafito que sirven de resistencia, realizándose principalmente las fugas térmicas del horno por la solera. La potencia del horno ha sido ajustada a 50 kW para obtener en la lingotera una solidificación de aproximadamente 50% del silicio en 2,5 h.

Después de 150 minutos de espera, el líquido que queda en la lingotera ha sido colado mediante el pico de colada y ha dado un lingote de 290 kg. El silicio sólido que queda en la lingotera, de una masa de 295 kg, ha dado en el análisis:

Hierro = 95 ppm; Calcio: 23 ppm; Aluminio: 12 ppm; Titanio: 9 ppm;

20 Boro: 32 ppm; Fósforo: 6 ppm; Carbono: 100 ppm; Oxígeno: 400 ppm.

Para disponer de una cantidad suficiente de silicio de esta calidad, la operación se volvió a repetir varias veces.

El silicio obtenido ha sido refundido por lotes de 200 kg bajo atmósfera de argón en horno de inducción de 250 kW que trabaja a 1.000 Hz, empezando con un pie de baño de silicio líquido metalúrgico; la producción de los tres primeros lotes ha sido rechazada para asegurar una limpieza correcta del horno.

25 La producción de los lotes siguientes ha sido transferida lote por lote para el tratamiento de afinado en las mismas condiciones que en el ejemplo 1. La duración del tratamiento ha sido de 2 horas por lote.

30 Cada lote de silicio tratado con plasma ha sido objeto a continuación de una solidificación segregada en una lingotera de 0,67 m² equipada con un pico de colada y dispuesta en un horno de reverbero calentado eléctricamente por medio de barras de grafito que sirven de resistencias, realizándose principalmente las fugas térmicas del horno por la solera. La potencia del horno ha sido mantenida a 55 kW. La colada del líquido se ha realizado después de 6 horas de espera. La masa colada ha dado un lingote de 30 kg, mientras que la masa de silicio solidificada recuperada ha sido de 164 kg.

El silicio bruto de tratamiento con plasma ha sido objeto de un muestreo sobre líquido; los análisis han dado:

Hierro = 85 ppm; Calcio: 23 ppm; Aluminio: 12 ppm; Titanio: 9 ppm;

35 Boro: 2 ppm; Fósforo: 5 ppm; Carbono: 30 ppm; Oxígeno: 50 ppm.

El silicio sólido obtenido después de la segregación efectuada después del afinado con plasma ha dado en el análisis:

Hierro = 16 ppm; Calcio: 9 ppm; Aluminio: 7 ppm; Titanio: 4 ppm;

Boro: 2 ppm; Fósforo: 5 ppm; Carbono: 30 ppm; Oxígeno: 50 ppm.

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de silicio de calidad fotovoltaica a partir de silicio metalúrgico afinado con oxígeno o con cloro y que contiene menos de 500 ppm de elementos metálicos, que comprende:
 - la refusión del silicio afinado, bajo atmósfera neutra, en horno eléctrico equipado con un crisol caliente,
 - 5 - la transferencia del silicio refundido, para realizar un afinado con plasma, en un horno eléctrico equipado con un crisol caliente,
 - el afinado con plasma del silicio refundido con, como gas plasmágeno, una mezcla de argón y de por lo menos un gas que pertenece al grupo constituido por el cloro, el flúor, el ácido clorhídrico y el ácido fluorhídrico, conteniendo la mezcla de 5 a 90% de argón,
 - 10 - la colada bajo atmósfera controlada en una lingotera en la que se realiza una solidificación segregada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la preparación del silicio con menos de 500 ppm de elementos metálicos se lleva a cabo mediante solidificación segregada de manera que se concentren las impurezas metálicas en la fracción líquida.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la refusión se lleva a cabo por lotes sucesivos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la refusión y el afinado con plasma del silicio se llevan a cabo en dos estaciones de trabajo diferentes.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la transferencia del silicio entre la refusión y el afinado con plasma se lleva a cabo sin trasvase mediante desplazamiento de un conjunto constituido por la carcasa del horno, el inductor, el crisol y el silicio líquido.
- 20 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el afinado con plasma se lleva a cabo con una mezcla gaseosa HF-argón y/o HCl-argón que contiene de 50 a 70% de argón.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la fuente de plasma es un soplete inductivo alimentado por una fuente de tensión eléctrica de frecuencia comprendida entre 100 kHz y 4 MHz.
- 25 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, caracterizado porque la primera solidificación segregada, antes del afinado con plasma, se lleva a cabo a una velocidad de progresión del frente de solidificación inferior a $2 \cdot 10^{-5}$ m/s.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la solidificación segregada después del afinado con plasma se lleva a cabo con una velocidad de progresión del frente de solidificación inferior a 10^{-5} m/s.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la velocidad de progresión del frente de solidificación es inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ m/s.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque las operaciones de solidificación segregada se llevan a cabo en un horno de reverbero.
- 35 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los hornos eléctricos utilizados para la refusión y el afinado con plasma del silicio son unos hornos de inducción.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque los crisoles de los hornos eléctricos utilizados para la refusión y el afinado con plasma del silicio están realizados en sílice, en carbono, en grafito o en carburo de silicio.