

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 497 990**

51 Int. Cl.:

C30B 9/10 (2006.01)

C30B 11/00 (2006.01)

C30B 13/00 (2006.01)

C30B 15/00 (2006.01)

C01B 33/037 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2007 E 07719504 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2024285**

54 Título: **Método para purificar silicio**

30 Prioridad:

04.04.2006 US 788708 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.09.2014

73 Titular/es:

**SILICOR MATERIALS INC. (100.0%)
985 Almanor Avenue
Sunnyvale, CA 94085-2903, US**

72 Inventor/es:

NICHOL, SCOTT

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 497 990 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

Método para purificar silicio

Antecedentes de la invención

5 Se han descrito muchos métodos y aparatos diferentes para reducir la cantidad de impurezas en silicio, incluyendo, por ejemplo, fusión por zonas, la destilación de gas de silano, inyección de gas, lixiviación con ácido, escorificación y solidificación direccional. Sin embargo boro, fósforo, titanio, hierro y algunos otros elementos sólo pueden eliminarse con procedimientos conocidos actualmente hasta la pureza requerida con gran dificultad y/o etapas de procesamiento caras.

10 Actualmente, se purifica silicio normalmente mediante un procedimiento que implica reducción y/o descomposición térmica de un compuesto de silicio vaporizable excepcionalmente puro tal como triclorosilano. Este procedimiento es una manera muy costosa y que requiere mucho capital de producción de silicio, que tiene una mayor pureza de la que se requiere para algunas aplicaciones tales como células solares.

15 Los documentos US 4.312.846 A y/o US 4.312.849 A dan a conocer un método para obtener cristales de silicio a partir de silicio. El método comprende poner en contacto silicio con un metal disolvente, tal como aluminio, para formar un cuerpo fundido. El método puede incluir además burbujear un gas a través del cuerpo fundido. El método comprende además separar impurezas del cuerpo fundido y someter a cristalización fraccionada el cuerpo fundido extrayendo calor para formar cristales de silicio y una fase fundida, y separar los cristales de silicio de la fase fundida.

Sumario de la invención

20 La presente invención proporciona métodos de purificación de silicio, métodos para obtener silicio purificado, así como métodos para obtener cristales de silicio purificado, silicio granulado purificado y/o lingotes de silicio purificado. Los métodos descritos en el presente documento pueden proporcionar de manera eficaz cantidades comerciales (por ejemplo, al menos aproximadamente 45 kg) de silicio purificado, de manera relativamente rentable. Más específicamente, los métodos descritos en el presente documento pueden proporcionar de manera eficaz al menos
25 aproximadamente 200 toneladas/año de silicio purificado, al menos aproximadamente 500 toneladas/año de silicio purificado, o al menos aproximadamente 1.000 toneladas/año de silicio purificado, de manera relativamente rentable. El silicio relativamente puro obtenido puede ser, por ejemplo, silicio policristalino o silicio monocristalino. Adicionalmente, el silicio relativamente puro obtenido puede usarse para hacer crecer un lingote o un lingote sintético (*boule*) multicristalino o monocristalino.

30 El silicio relativamente puro obtenido puede emplearse en la fabricación de un panel solar o un circuito integrado.

El silicio relativamente puro obtenido puede purificarse de al menos uno de litio (Li), boro (B), sodio (Na), titanio (Ti), hierro (Fe), magnesio (Mg), vanadio (V), zinc (Zn), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), estroncio (Sr), cloro (Cl), cromo (Cr), manganeso (Mn), aluminio (Al), arsénico (As), antimonio (Sb), galio (Ga), indio (In), níquel (Ni) y cobre (Cu). Específicamente, el silicio relativamente puro obtenido puede incluir uno cualquiera o más de los
35 siguientes, cada uno en menos de aproximadamente 10 ppm: litio (Li), boro (B), sodio (Na), titanio (Ti), hierro (Fe), magnesio (Mg), vanadio (V), zinc (Zn), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), estroncio (Sr), cloro (Cl), cromo (Cr), manganeso (Mn), aluminio (Al), arsénico (As), antimonio (Sb), galio (Ga), indio (In), níquel (Ni) y cobre (Cu). Más específicamente, el silicio relativamente puro obtenido puede incluir uno cualquiera o más de los siguientes, cada uno en menos de los siguientes, cada uno en menos de aproximadamente 10 ppm: hierro (Fe) y aluminio (Al). Adicionalmente, el silicio relativamente puro obtenido puede incluir uno cualquiera o más de los siguientes, cada uno en menos de
40 aproximadamente 1 ppm: litio (Li), boro (B), sodio (Na), titanio (Ti), magnesio (Mg), vanadio (V), zinc (Zn), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), estroncio (Sr), cloro (Cl), cromo (Cr), manganeso (Mn), arsénico (As), antimonio (Sb), galio (Ga), indio (In), níquel (Ni) y cobre (Cu).

45 La presente invención proporciona un método para purificar silicio según se define en la reivindicación 1, el método incluye: (a) formar un primer líquido fundido a partir de silicio y un metal disolvente seleccionado del grupo de cobre, estaño, zinc, antimonio, plata, bismuto, aluminio, cadmio, galio, indio, magnesio, plomo, una aleación de los mismos, y combinaciones de los mismos; (b) poner en contacto el primer líquido fundido con un primer gas, para proporcionar desecho y un segundo líquido fundido y para crear un remolino del primer líquido fundido o el segundo líquido fundido; (d) separar el desecho y el segundo líquido fundido; (e) enfriar el segundo líquido fundido para formar
50 primeros cristales de silicio y unas primeras aguas madre; y (f) separar los primeros cristales de silicio y las primeras aguas madre.

55 La presente invención también proporciona un método para purificar silicio, el método incluye: (a) formar un primer líquido fundido a partir de silicio y un metal disolvente seleccionado del grupo de cobre, estaño, zinc, antimonio, plata, bismuto, aluminio, cadmio, galio, indio, magnesio, plomo, una aleación de los mismos, y combinaciones de los mismos; (b) poner en contacto el primer líquido fundido con un primer gas para proporcionar un segundo líquido fundido y desecho y para crear un remolino del primer líquido fundido o el segundo líquido fundido; (l) calentar el segundo líquido fundido; (d) separar el desecho y el segundo líquido fundido; (e) enfriar el segundo líquido fundido

para formar primeros cristales de silicio y unas primeras aguas madre; (f) separar los primeros cristales de silicio y las primeras aguas madre; (g) calentar los primeros cristales de silicio para formar un primer baño fundido; (h) someter a solidificación direccional el primer baño fundido para formar segundos cristales de silicio y unas segundas aguas madre; (i) calentar los segundos cristales de silicio para proporcionar un segundo baño fundido; (j) poner en contacto el segundo baño fundido con un segundo gas para formar una escoria que se forma sobre la superficie de un tercer baño fundido; (k) separar la escoria y el tercer baño fundido; y al menos una de las etapas (m)-(p): (m) enfriar el segundo baño fundido para formar lingotes de silicio; (n) convertir el segundo baño fundido en silicio granulado; (o) introducir el tercer baño fundido en un molde y enfriar el tercer baño fundido para formar un segundo silicio; y (p) someter a solidificación direccional el tercer baño fundido por debajo del punto de fusión, formando de ese modo unos terceros cristales de silicio, y separar la parte superior y la parte inferior; en el que la parte superior comprende unas terceras aguas madre y la parte inferior comprende un tercer silicio.

Breve descripción de los dibujos

Pueden entenderse de la mejor manera realizaciones de la invención haciendo referencia a la siguiente descripción y los dibujos adjuntos que ilustran tales realizaciones. El esquema de numeración para las figuras incluido en el presente documento es tal que el número delantero para un número de referencia dado en una figura está asociado con el número de la figura. Los números de referencia son los mismos para aquellos elementos que son iguales a lo largo de diferentes figuras. Por ejemplo, un diagrama de flujo de bloques que representa silicio granulado (148) puede estar ubicado en la figura 1. Sin embargo, los números de referencia son los mismos para aquellos elementos que son iguales a lo largo de diferentes figuras. En los dibujos:

La figura 1 ilustra un diagrama de flujo de bloques para métodos de purificación de silicio, métodos para obtener silicio purificado, así como métodos para obtener cristales de silicio purificado, silicio granulado purificado y/o lingotes de silicio purificado.

La figura 2 ilustra un sistema de aparato a modo de ejemplo útil para poner en práctica los métodos de la invención.

La figura 3 ilustra un diagrama de flujo de bloques para métodos de purificación de silicio, métodos para obtener silicio purificado, así como métodos para obtener cristales de silicio purificado.

Descripción detallada de la invención

Ahora se hará referencia en detalle a determinadas reivindicaciones de la invención, ejemplos de las cuales se ilustran en las estructuras y fórmulas adjuntas.

Las referencias en la memoria descriptiva a "1 realización", "una realización", "una realización de ejemplo", etc., indican que la realización descrita puede incluir un rasgo, una estructura o característica particular, pero no es necesario que cada realización incluya el rasgo, la estructura o característica particular. Además, tales expresiones no están haciendo referencia necesariamente a la misma realización. Además, cuando se describe un rasgo, una estructura o característica particular en relación con una realización, se sostiene que está dentro del conocimiento de un experto en la técnica afectar a tal rasgo característica, estructura o característica en relación con otras realizaciones ya se describa explícitamente o no.

La presente invención se refiere a métodos de purificación de silicio, a métodos para obtener silicio purificado, así como a métodos para obtener cristales de silicio purificado, silicio granulado purificado y/o lingotes de silicio purificado. Cuando se describen los métodos de purificación de silicio, métodos para obtener silicio purificado, así como métodos para obtener cristales de silicio purificado, silicio granulado purificado y/o lingotes de silicio purificado, los siguientes términos tienen los siguientes significados, a menos que se indique de otro modo.

Definiciones

A menos que se establezca de otro modo, los siguientes términos y expresiones tal como se usan en el presente documento pretenden tener los siguientes significados:

En los métodos de fabricación descritos en el presente documento, las etapas pueden llevarse a cabo en cualquier orden sin apartarse de los principios de la invención, excepto cuando se cita explícitamente una secuencia temporal u operativa. La cita en una reivindicación en cuanto a que en primer lugar se realiza una etapa, luego se realizan posteriormente otras varias etapas, debe tomarse como que significa que la primera etapa se realiza antes de cualquiera de las otras etapas, pero que las otras etapas pueden realizarse en cualquier secuencia adecuada, a menos que se cite además una secuencia dentro de las otras etapas. Por ejemplo, se interpretará que los elementos de reivindicación que citan "etapa A, etapa B, etapa C, etapa D y etapa E" significan que la etapa A se lleva a cabo en primer lugar, y la etapa E se lleva a cabo en último lugar, y las etapas B, C y D pueden llevarse a cabo en cualquier secuencia entre las etapas A y E, y que la secuencia todavía se encuentra dentro del alcance literal del procedimiento reivindicado.

Además, pueden llevarse a cabo etapas especificadas de manera concurrente a menos que lenguaje explícito de la reivindicación cite que han de llevarse a cabo por separado. Por ejemplo, una etapa reivindicada de realizar X y una

etapa reivindicada de realizar Y pueden llevarse a cabo simultáneamente dentro de una única operación, y el procedimiento resultante se encontrará dentro del alcance literal del procedimiento reivindicado.

Tal como se usa en el presente documento, "múltiples" se refiere a dos o más, por ejemplo, 2, 3, 4 ó 5.

5 Tal como se usa en el presente documento, "purificación" se refiere a la separación física de una sustancia química de interés de sustancias foráneas o contaminantes.

Tal como se usa en el presente documento, "puesta en contacto" se refiere al acto de tocar, hacer contacto o estar en la inmediata proximidad.

10 Tal como se usa en el presente documento, "cristalizar" incluye el proceso de formar cristales (material cristalino) de una sustancia, a partir de una disolución. El proceso separa un producto de una corriente de alimentación líquida, a menudo en forma extremadamente pura, mediante enfriamiento de la corriente de alimentación o adición de precipitantes que disminuyen la solubilidad del producto deseado de modo que forman cristales. Los cristales sólidos puros se separan entonces del líquido restante mediante filtración o centrifugación.

Tal como se usa en el presente documento, "cristalino" incluye la disposición geométrica regular de átomos en un sólido.

15 Tal como se usa en el presente documento, "decantar" o "decantación" incluye verter un fluido, que deja un sedimento o precipitado, separando así el fluido del sedimento o precipitado.

20 Tal como se usa en el presente documento, "filtrar" o "filtración" se refiere a un método mecánico para separar sólidos de líquidos haciendo pasar la corriente de alimentación a través de una lámina porosa tal como una membrana de cerámica o metal, que retiene los sólidos y permita que pase el líquido a su través. Esto puede lograrse por gravedad, presión o vacío (succión). La filtración separa de manera eficaz el sedimento o precipitado del líquido.

25 Tal como se usa en el presente documento, "separación" se refiere al proceso de retirar una sustancia de otra (por ejemplo, retirar un sólido o un líquido de una mezcla). El proceso puede emplear cualquier técnica conocida por los expertos en la técnica, por ejemplo, decantar la mezcla, desespumando uno o más líquidos de la mezcla, centrifugar la mezcla, filtrar los sólidos de la mezcla, o una combinación de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, "filtración" se refiere al proceso de retirar sólidos de una mezcla haciendo pasar el líquido a través de un filtro, suspendiendo de ese modo los sólidos sobre el filtro.

Tal como se usa en el presente documento, "decantación" se refiere al proceso de verter un líquido sin perturbar el sedimento, o el proceso de verter un líquido con una mínima perturbación del sedimento.

30 Tal como se usa en el presente documento, "centrifugación" se refiere a un proceso que implica el uso de la fuerza centrípeta para la separación de mezclas, por ejemplo, sólidos de una mezcla, aumentando la fuerza gravitatoria eficaz sobre un tubo de ensayo de modo que se haga más rápidamente y de manera más completa que el precipitado ("sedimento") se acumule en el fondo de la vesícula. La disolución ("sobrenadante") puede entonces decantarse rápidamente desde la vesícula sin perturbar el precipitado. La velocidad de centrifugación está especificada por la aceleración aplicada a la muestra, medida normalmente en revoluciones por minuto (RPM). La velocidad de sedimentación de las partículas en la centrifugación es una función de la forma y el tamaño de partícula, la aceleración centrífuga, la fracción volumétrica de sólidos presentes, la diferencia de densidad entre la partícula y el líquido, y la viscosidad.

40 Tal como se usa en el presente documento, "desespumación" se refiere al proceso de retirar uno o más líquidos, sólidos o combinación de los mismos de una mezcla, en el que uno o más líquidos están flotando encima de la mezcla.

Tal como se usa en el presente documento, "agitación" se refiere al proceso de poner una mezcla en movimiento con una fuerza turbulenta. Los métodos de agitación adecuados incluyen, por ejemplo, remover, mezclar y agitar mecánicamente.

45 Tal como se usa en el presente documento, "precipitación" se refiere al proceso de hacer que una sustancia sólida (por ejemplo, cristales) se separe de una disolución. La precipitación puede incluir, por ejemplo, cristalización.

Tal como se usa en el presente documento, "aguas madre" se refiere al sólido o líquido obtenido tras retirarse sólidos (por ejemplo, cristales) de una mezcla de una disolución de sólidos en un líquido. Como tal, las aguas madre no incluirán una cantidad apreciable de estos sólidos.

50 Tal como se usa en el presente documento, "silicio" se refiere al elemento químico que tiene el símbolo Si y número atómico 14. Medido en masa, el silicio constituye el 25,7% de la corteza terrestre y es el segundo elemento más abundante en la Tierra, después del oxígeno. Los cristales de silicio puro se encuentran ocasionalmente en la naturaleza; pueden encontrarse como inclusiones con oro y en emanaciones volcánicas. El silicio se encuentra

- habitualmente en forma de dióxido de silicio (también conocido como sílice) y silicato. La sílice aparece en minerales que consisten en dióxido de silicio (prácticamente) puro en diferentes formas cristalinas (cuarzo, calcedonia, ópalo). Arena, amatista, ágata, cuarzo, cristal de roca, sílex, jaspe y ópalo son algunas de las formas en las que aparece el dióxido de silicio (se conocen como sílices "litogénicas", en oposición a "biogénicas"). El silicio también aparece como silicatos (diversos minerales que contienen silicio, oxígeno y uno u otro metal), por ejemplo feldespato. Estos minerales aparecen en arcilla, arena y diversos tipos de roca tales como granito y arenisca. Amianto, feldespato, arcilla, hornblenda y mica son unos pocos de los muchos minerales de silicato. El silicio es un componente principal de aerolitos, que son una clase de meteoroides, y también es un componente de tectitas, que son una forma natural de vidrio.
- 5 Tal como se usa en el presente documento, "silicio de calidad metalúrgica" se refiere un silicio relativamente puro (por ejemplo, al menos aproximadamente al 98,0% en peso).
- Tal como se usa en el presente documento, "fundido" se refiere a una sustancia que está fundida, en el que fusión es el proceso de calentar una sustancia sólida hasta un punto (denominado el punto de fusión) en el que se convierte en un líquido.
- 15 Tal como se usa en el presente documento, "metal disolvente" se refiere a uno o más metales, o una aleación de los mismos, que tras calentamiento, pueden disolver de manera eficaz silicio, dando como resultado un líquido fundido. Los metales disolventes a modo de ejemplo adecuados incluyen, por ejemplo, cobre, estaño, zinc, antimonio, plata, bismuto, aluminio, cadmio, galio, indio, magnesio, plomo, una aleación de los mismos, y combinaciones de los mismos.
- 20 Tal como se usa en el presente documento, una "aleación" se refiere a una mezcla homogénea de dos o más elementos, al menos uno de los cuales es un metal, y en la que el material resultante tiene propiedades metálicas. La sustancia metálica resultante tiene habitualmente propiedades diferentes (a veces significativamente diferentes) de las de sus componentes.
- 25 Tal como se usa en el presente documento, "liquidus" se refiere a una línea en un diagrama de fases por encima de la cual una sustancia dada es estable en la fase líquida. De la manera más común, esta línea representa una temperatura de transición. El liquidus puede ser una línea recta, o puede ser curva, dependiendo de la sustancia. El liquidus se aplica con la mayor frecuencia a sistemas binarios tales como disoluciones sólidas, incluyendo aleaciones metálicas. El liquidus puede contrastarse con el solidus. El liquidus y el solidus no se alinean ni solapan necesariamente; si existe una separación entre el liquidus y el solidus, entonces dentro de esa separación, la sustancia no es estable ni como un líquido ni como un sólido.
- 30 Tal como se usa en el presente documento, "solidus" se refiere a una línea en un diagrama de fases por debajo de la cual una sustancia dada es estable en la fase sólida. De la manera más común, esta línea representa una temperatura de transición. El solidus puede ser una línea recta, o puede ser curva, dependiendo de la sustancia. El solidus se aplica con la mayor frecuencia a sistemas binarios tales como disoluciones sólidas, incluyendo aleaciones metálicas. El solidus puede contrastarse con el liquidus. El solidus y liquidus no se alinean ni solapan necesariamente. Si existe una separación entre el solidus y liquidus, entonces dentro de esa separación, la sustancia no es estable ni como un sólido ni como un líquido; tal es el caso, por ejemplo, con el sistema del olivino (fosterita-fayalita).
- 35 Tal como se usa en el presente documento "desprender" o "desprender un gas" se refiere al proceso en el que un líquido o sólido experimentará una reacción química o descomposición para liberar un gas en determinadas condiciones (normalmente alta temperatura).
- 40 Tal como se usa en el presente documento, "desecho" se refiere a una masa de impurezas sólidas que flota en un baño de metal fundido. Aparece habitualmente con la fusión de aleaciones o metales de bajo punto de fusión tales como estaño, plomo, zinc o aluminio, o mediante oxidación del/de los metal(es). Puede retirarse, por ejemplo, mediante desespumado de la superficie. Con estaño y plomo, el desecho también puede retirarse añadiendo gránulos de hidróxido de sodio, que disuelven los óxidos y forman una escoria. Con otros metales, pueden añadirse fundentes de sal para separar el desecho. El desecho se distingue de la escoria, que es un líquido (viscoso) que flota en la aleación, por ser sólida.
- 45 Tal como se usa en el presente documento, "escoria" se refiere un subproducto de la fundición de mena para purificar metales. Puede considerarse que es una mezcla de óxidos de metal; sin embargo, puede contener sulfuros de metal y átomos de metal en forma elemental. Las escorias se usan generalmente como mecanismo de retirada de desechos en la fundición de metal. En la naturaleza, las menas de metales tales como hierro, cobre, plomo, aluminio, y otros metales se encuentran en estados impuros, a menudo oxidadas y mezcladas con silicatos de otros metales. Durante la fundición, cuando se expone la mena a altas temperaturas, estas impurezas se separan del metal fundido y pueden retirarse. La recogida de los compuestos que se retiran es la escoria.
- 50 Tal como se usa en el presente documento, "gas inerte" se refiere a cualquier gas, o combinación de gases, que no es reactivo en circunstancias normales. A diferencia de los gases nobles, un gas inerte no es necesariamente elemental y a menudo son gases moleculares. Como los gases nobles, la tendencia a la no reactividad se debe a la
- 55

valencia, la capa electrónica más externa, que está completa en todos los gases inertes. Los gases inertes a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, helio (He), neón (Ne), argón (Ar) y nitrógeno (N₂).

5 Tal como se usa en el presente documento, "desgasificador rotatorio" se refiere a un aparato para retirar impurezas de metal fundido que incluye un árbol de desgasificador, un bloque de impulsor y un acoplamiento. El árbol es preferiblemente hueco para permitir el paso de gas a su través. El bloque de impulsor está conectado al árbol de desgasificador, normalmente está formado de material resistente al calor y tiene al menos un rebaje de transferencia de metal, que desplaza metal fundido cuando se hace rotar el bloque. El bloque incluye preferiblemente al menos una entrada de gas en comunicación con la parte hueca del árbol de desgasificador y una abertura de liberación de gas formada en cada rebaje de transferencia de metal. Cada abertura de liberación de gas se comunica con una de las entradas de gas. El acoplamiento conecta el árbol de desgasificador a un árbol de accionamiento y está formado de dos o más elementos de acoplamiento. Tal como se usa en el presente documento, "remolino" se refiere a un flujo giratorio, a menudo turbulento (o cualquier movimiento en espiral) con líneas de corriente cerradas. La forma de los medios o la masa que gira en espiral rápidamente alrededor de un centro forma un remolino. Fluye en un movimiento circular.

15 Tal como se usa en el presente documento, "someter a solidificación direccional" se refiere a la solidificación de metal fundido de modo que está disponible de manera continua metal de alimentación para la parte que experimenta la solidificación.

Tal como se usa en el presente documento, "silicio policristalino" o "poli-Si" se refiere a un material que consiste en múltiples cristales de silicio pequeños.

20 Tal como se usa en el presente documento, "silicio monocristalino" se refiere a silicio que tiene una estructura de red monocristalina y continua casi sin defectos o impurezas.

Tal como se usa en el presente documento, "lingote" se refiere a una masa de material colada en una forma que es relativamente fácil de manipular y transportar. Por ejemplo, metal fundido más allá de su punto de fusión y moldeado en una barra o un bloque se denomina un lingote.

25 Tal como se usa en el presente documento, "lingote sintético" se refiere a un lingote monocristalino producido de manera sintética. Por ejemplo, en el proceso de Czochralski o "CZ", se usa un cristal simiente para crear un cristal más grande, o lingote. Este cristal simiente se impregna con el silicio fundido puro y se extrae lentamente. El silicio fundido crece sobre el cristal simiente de modo cristalino. Cuando se extrae la simiente, solidifica el silicio y se produce eventualmente un gran lingote sintético circular.

30 Tal como se usa en el presente documento, "silicio granulado" se refiere a silicio que tiene un tamaño de grano especificado de aproximadamente 2-4 milímetros (mm).

35 El término "panel solar" se refiere a un módulo fotovoltaico que es un conjunto de células solares usadas para generar electricidad. En todos los casos, los paneles son normalmente planos, y están disponibles en diversas alturas y anchuras. Una disposición es un conjunto de paneles de termosolares o módulos fotovoltaicos (PV, *photovoltaic*); los paneles pueden conectarse o bien en paralelo o bien en serie dependiendo del objetivo de diseño. Los paneles solares normalmente encuentran uso en aplicaciones residenciales, comerciales, institucionales e industriales de luz.

40 Tal como se usa en el presente documento, un "circuito integrado" (también conocido como IC, microcircuito, microchip, chip de silicio, chip informático o chip) se refiere a un circuito electrónico miniaturizado (que consiste principalmente en dispositivos semiconductores, así como componentes pasivos) que se ha fabricado en la superficie de un sustrato delgado de material semiconductor.

Tal como se usa en el presente documento, "mm" indica milímetro, "ppm" indica partes por millón, "°C" se refiere a grados centígrados, "% en peso" indica el porcentaje en peso, "h" indica hora, "kg" se refiere a kilogramo y "% en peso de ppm" se refiere al porcentaje en peso de partes por millón.

45 Haciendo referencia a la figura 1, se proporcionan métodos de purificación de silicio, métodos para obtener silicio purificado, así como métodos para obtener cristales de silicio purificado, silicio granulado purificado y/o lingotes de silicio purificado. Haciendo referencia a la figura 2, se proporciona un sistema de aparato a modo de ejemplo útil para poner en práctica los métodos de la invención. Haciendo referencia a la figura 3, se proporcionan métodos de purificación de silicio, métodos para obtener silicio purificado, así como métodos para obtener cristales de silicio purificado.

50 Expuesto brevemente, un primer líquido fundido (104) se forma a partir de silicio (102) y un metal disolvente (103). El primer líquido fundido (104) se pone en contacto con un primer gas (106), para proporcionar un segundo líquido fundido (108) y desecho (110). El segundo líquido fundido (108) se enfría para proporcionar unos primeros cristales de silicio (114) y unas primeras aguas madre (116). Los primeros cristales de silicio (114) pueden o bien calentarse (118) o bien reutilizarse (117), tal como se describe a continuación.

Alternativamente, un primer líquido fundido (104) se forma a partir de silicio (102) y un metal disolvente (103). El primer líquido fundido (104) se pone en contacto con un primer gas (106), para proporcionar un segundo líquido fundido (108) y desecho (110). El segundo líquido fundido (108) se enfría para proporcionar unos primeros cristales de silicio (114) y unas primeras aguas madre (116). Los primeros cristales de silicio (114) se calientan para proporcionar un primer baño fundido (120). El primer baño fundido (120) se somete a solidificación direccional (122) para proporcionar segundos cristales de silicio (124) y unas segundas aguas madre (126). Los segundos cristales de silicio (124) se calientan (128) para proporcionar un segundo baño fundido (130), que se pone en contacto con un segundo gas (132) para proporcionar un tercer baño fundido (134) y escoria (136). El tercer baño fundido (134) puede introducirse en un molde y enfriarse para proporcionar segundo silicio (140). Alternativamente, el tercer baño fundido (134) puede enfriarse para proporcionar lingotes de silicio (144). Alternativamente, el tercer baño fundido (134) puede convertirse en silicio granulado (148). Alternativamente, el tercer baño fundido (134) puede someterse a solidificación direccional (150) para proporcionar terceros cristales de silicio (152), en el que las partes superior e inferior (154 y 155, respectivamente) pueden separarse (153). Tras la separación (153), la parte superior (154) incluirá unas terceras aguas madre (158) y la parte inferior (155) incluirá terceros cristales de silicio (156).

Tal como se estableció anteriormente, un primer líquido fundido (104) se forma a partir de silicio (102) y un metal disolvente (103). El primer líquido fundido (104) debe estar completamente fundido, sin una cantidad apreciable de lodos presentes.

Puede emplearse cualquier silicio (102) adecuado. Por ejemplo, puede emplearse silicio de calidad metalúrgica o silicio de calidad para horno de fundición de aluminio como el silicio (102). Adicionalmente, el silicio (102) empleado puede incluir una cantidad apreciable (por ejemplo, superior a aproximadamente el 10,0% en peso de ppm, superior a aproximadamente el 50,0% en peso de ppm o superior a aproximadamente el 100% en peso de ppm) de impurezas, tales como fósforo y boro. Por ejemplo, el silicio (102) puede ser puro en de aproximadamente el 95% en peso a aproximadamente el 99,9% en peso puro. Más específicamente, el silicio (102) puede incluir de aproximadamente el 10% en peso de ppm a aproximadamente el 120% en peso de ppm de boro y fósforo. En una realización específica (véase la figura 3), el silicio (102) empleado pueden ser los primeros cristales de silicio (114) obtenidos en una purificación previa.

El metal disolvente (103) puede incluir cualquier metal adecuado, combinación de metales, o una aleación de los mismos, que tras calentamiento, pueden disolver de manera eficaz el silicio, dando como resultado un líquido fundido. Los metales disolventes (103) a modo de ejemplo adecuados incluyen, por ejemplo, cobre, estaño, zinc, antimonio, plata, bismuto, aluminio, cadmio, galio, indio, magnesio, plomo, una aleación de los mismos, y combinaciones de los mismos. Un metal disolvente (103) específico es aluminio, o una aleación del mismo.

El silicio (102) y el metal disolvente (103) pueden estar presentes cada uno en cualquier cantidad o razón adecuada, siempre que pueda formarse de manera eficaz el primer líquido fundido (104). Por ejemplo, el silicio (102) puede emplearse en de aproximadamente el 20% en peso a aproximadamente el 50% en peso, y puede emplearse aluminio, o una aleación del mismo, como el metal disolvente (103), en de aproximadamente el 50% en peso a aproximadamente el 80% en peso.

Tal como se estableció anteriormente, el primer líquido fundido (104) se pone en contacto con un primer gas (106), para proporcionar un segundo líquido fundido (108) y desecho (110). Sin querer restringirse a ninguna teoría particular, se cree que la superficie de las burbujas (202) del primer gas (106) porta de manera eficaz sales (por ejemplo, Mg^+ , Ca^+ y Na^+) del primer líquido fundido (104), hasta la superficie como desecho (110). Específicamente, las sales y otras impurezas se llevan hasta la superficie del segundo líquido fundido (108) mediante adhesión a las burbujas (202) del primer gas (106), en la que pueden retirarse como desecho (110). Como tal, burbujas relativamente pequeñas (202), que tienen una razón de área superficial con respecto a volumen relativamente grande, son particularmente adecuadas en la presente invención.

El primer gas (106) empleado puede introducirse directamente en la vesícula que contiene el primer líquido fundido (104). En tal situación, puede introducirse directamente al menos uno de cloro (Cl_2), oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), helio (He), argón (Ar), hidrógeno (H_2), hexafluoruro de azufre (SF_6), fosgeno ($COCl_2$), tetracloruro de carbono CCl_4 , vapor de agua (H_2O), oxígeno (O_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), tetraclorosilano ($SiCl_4$) y tetrafluorosilano (SiF_4) en la vesícula que contiene el primer líquido fundido (104). Alternativamente, el primer gas (106) empleado puede introducirse en la vesícula que contiene el primer líquido fundido (104) como precursor, que puede desprender de manera eficaz el primer gas (106). El propio precursor puede ser un fundente sólido o líquido o de sal. Normalmente, el precursor líquido o sólido experimentará una reacción química o descomposición para liberar el primer gas (106), a la temperatura relativamente alta del primer líquido fundido (104).

En una realización específica, el primer gas (106) incluye el 100% en peso de cloro (Cl_2). En otra realización específica, el primer gas (106) incluye cloro (Cl_2) y nitrógeno (N_2). En otra realización específica, el primer gas (106) incluye cloro (Cl_2) y nitrógeno (N_2), en una razón de hasta aproximadamente 1:20.

En una realización, el primer líquido fundido (104) puede ponerse en contacto con el primer gas (106) empleando un desgasificador rotatorio (204). El desgasificador rotatorio (204) puede introducir de manera eficaz el primer gas (106) en el primer líquido fundido (104). Adicionalmente, el desgasificador rotatorio (204) puede agitar de manera eficaz

(por ejemplo, remover) el primer líquido fundido (104) mientras se introduce el primer gas (106) en el primer líquido fundido (104), creando burbujas relativamente pequeñas.

5 El desecho (110) puede retirarse posteriormente del segundo líquido fundido (108), por ejemplo, usando un desespumador. Normalmente, el desecho (110) puede ser una desecho semisólida, de polvo blanco con óxidos mezclados con aguas madre o polvo negro, ubicada en la superficie del segundo líquido fundido (108). En una realización, el desgasificador rotatorio (204) puede crear un remolino del segundo líquido fundido (108), que puede mezclar de manera eficaz el desecho (110) en el segundo líquido fundido (108). En una realización de este tipo, el remolino puede ponerse en contacto con oxígeno para proporcionar desecho (110) adicional.

10 En una realización, el primer líquido fundido (104) puede enfriarse, antes de ponerse en contacto con el primer gas (106). Específicamente, el primer líquido fundido (104) puede enfriarse, antes de ponerse en contacto con el primer gas (106), hasta por debajo de la temperatura de liquidus (por ejemplo, con una variación de aproximadamente 10°C por debajo de la temperatura de liquidus). Más específicamente, el primer líquido fundido (104) puede enfriarse, antes de ponerse en contacto con el primer gas (106), hasta una temperatura menor de aproximadamente 825°C. Más específicamente, el primer líquido fundido (104) puede enfriarse, antes de ponerse en contacto con el primer gas (106), hasta una temperatura de aproximadamente 730°C a aproximadamente 815°C.

15 En una realización, el segundo líquido fundido (108) puede calentarse tras ponerse en contacto el primer líquido fundido (104) con el primer gas (106), y antes de separarse el desecho (110) y el segundo líquido fundido (108). Específicamente, el segundo líquido fundido (108) puede calentarse, por encima de la temperatura de liquidus, tras ponerse en contacto el primer líquido fundido (104) con el primer gas (106), y antes de separarse el desecho (110) y el segundo líquido fundido (108). Más específicamente, el segundo líquido fundido (108) puede calentarse, hasta una variación de aproximadamente 20°C por encima de la temperatura de liquidus, tras ponerse en contacto el primer líquido fundido (104) con el primer gas (106), y antes de separarse el desecho (110) y el segundo líquido fundido (108).

20 Tal como se estableció anteriormente, el segundo líquido fundido (108) se enfría (112) para proporcionar primeros cristales de silicio (114) y unas primeras aguas madre (116). En una realización, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) mientras se agita el segundo líquido fundido (108). Sin querer restringirse a ninguna teoría particular, se cree que durante el enfriamiento (112), la agitación puede proporcionar cristales de silicio relativamente pequeños (114), que pueden ser difíciles de filtrar, de una pureza relativamente alta. Una pequeña cantidad de mezclado puede proporcionar cristales de silicio (114) de aproximadamente 1 mm (grosor), por aproximadamente 5 mm (anchura), por aproximadamente 5 mm (longitud).

25 Adicionalmente, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) hasta cualquier temperatura adecuada y apropiada, siempre que se obtengan primeros cristales de silicio (114) en unas primeras aguas madre (116). Específicamente, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) hasta una temperatura menor de aproximadamente 700°C. Más específicamente, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) hasta cerca de, pero por encima de la temperatura de solidus (por ejemplo, con una variación de aproximadamente 10°C por encima de la temperatura de solidus, con una variación de aproximadamente 15°C por encima de la temperatura de solidus, o con una variación de aproximadamente 25°C por encima de la temperatura de solidus). Más específicamente, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) hasta una temperatura de aproximadamente 650°C a aproximadamente 700°C. Más específicamente, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) hasta por encima de la temperatura de solidus y por debajo de la temperatura de liquidus.

30 El segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) a cualquier velocidad adecuada y apropiada, siempre que se obtengan primeros cristales de silicio (114) en unas primeras aguas madre (116). Por ejemplo, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) a una velocidad menor de aproximadamente 100°C/h, a una velocidad menor de aproximadamente 50°C/h, o a una velocidad menor de aproximadamente 20°C/h.

35 El segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) a lo largo de cualquier periodo de tiempo adecuado y apropiado, siempre que se obtengan primeros cristales de silicio (114) en unas primeras aguas madre (116). Por ejemplo, el segundo líquido fundido (108) puede enfriarse (112) a lo largo de un periodo de tiempo de al menos aproximadamente 2 horas, al menos aproximadamente 4 horas o al menos aproximadamente 8 horas.

40 En una realización, pueden separarse los primeros cristales de silicio (114) y las primeras aguas madre (116). Puede llevarse a cabo la separación de cualquier manera adecuada y apropiada. Por ejemplo, puede llevarse a cabo la separación vertiendo las primeras aguas madre (116) de los primeros cristales de silicio (114) mediante filtración. Alternativamente, puede llevarse a cabo la separación empleando centrifugación. Tal como puede observarse en la figura 2(b), puede emplearse un filtro (115) para aplicar presión a los primeros cristales de silicio (114), ayudando de ese modo en la separación.

45 En una realización específica (véase la figura 3), los primeros cristales de silicio (114) obtenidos pueden emplearse o reutilizarse (117) como el silicio (102) en una purificación posterior. Esta reutilización o recirculación (117) puede llevarse a cabo múltiples veces (por ejemplo, 2, 3, 4 ó 5), para proporcionar primeros cristales de silicio (114) que tienen un nivel de pureza requerido.

5 Tal como se estableció anteriormente, los primeros cristales de silicio (114) se calientan (118) para formar un primer baño fundido (120). Los primeros cristales de silicio (114) pueden calentarse (118) hasta cualquier temperatura adecuada y apropiada, eficaz para formar un primer baño fundido (120). Específicamente, los primeros cristales de silicio (114) pueden calentarse (118) hasta una temperatura de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1500°C. Adicionalmente, en una realización, los primeros cristales de silicio (114) pueden calentarse (118) en presencia de un gas inerte, vacío o una combinación de los mismos. Los gases inertes adecuados incluyen, por ejemplo, nitrógeno (N₂), argón (Ar), o una combinación de los mismos. Sin querer restringirse a ninguna teoría particular, se cree que el calentamiento (118) de los primeros cristales de silicio (114) en presencia de un gas inerte puede impedir la formación de una desecho y/o escoria que incluye dióxido de silicio (SiO₂) a la temperatura elevada (por ejemplo, de aproximadamente 1100°C a aproximadamente 1500°C). Una oxidación de silicio de este tipo a dióxido de silicio podría reducir de otro modo el rendimiento global del silicio purificado.

10 Tal como se estableció anteriormente, el primer baño fundido (120) se somete a solidificación direccional (122) para formar segundos cristales de silicio (124) y unas segundas aguas madre (126). La solidificación direccional permitirá que se formen cristales en la parte inferior de la vesícula (por ejemplo, crisol), permitiendo que se retire la parte superior (es decir, material fundido).

15 En una realización, la solidificación direccional incluye calentar la parte superior del primer baño fundido, enfriar la parte inferior del primer baño fundido, o una combinación de los mismos. Alternativamente, el primer baño fundido (120) puede enfriarse, para formar segundos cristales de silicio (124) y unas segundas aguas madre (126). Alternativamente, la solidificación direccional (122) puede incluir enfriar el primer baño fundido (120) por debajo del punto de fusión, formando de ese modo segundos cristales de silicio (124), y separar la parte superior y la parte inferior; en la que la parte superior comprende unas segundas aguas madre (126) y la parte inferior comprende segundos cristales de silicio (124).

20 Tal como se estableció anteriormente, los segundos cristales de silicio (124) se calientan (128) para proporcionar un segundo baño fundido (130). Los segundos cristales de silicio (124) pueden calentarse (128), a cualquier temperatura adecuada y apropiada, eficaz para proporcionar un segundo baño fundido (130). Específicamente, los segundos cristales de silicio (124) se calientan (128), hasta una temperatura por encima de la temperatura de liquidus, para proporcionar un segundo baño fundido (130). Más específicamente, los segundos cristales de silicio (124) pueden calentarse (128), hasta una temperatura de al menos aproximadamente de al menos aproximadamente 1300°C, para proporcionar un segundo baño fundido (130).

25 Tal como se estableció anteriormente, el segundo baño fundido (130) se pone en contacto con un segundo gas (132) para proporcionar una escoria y/o desecho (136) que se forma sobre la superficie de un tercer baño fundido (134). El segundo gas (132) empleado puede introducirse directamente en la vesícula que contiene el segundo baño fundido (130). En tal situación, puede introducirse al menos uno de cloro (Cl₂), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂), helio (He), argón (Ar), hidrógeno (H₂), hexafluoruro de azufre (SF₆), fosgeno (COCl₂), tetracloruro de carbono CCl₄, vapor de agua (H₂O), oxígeno (O₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), tetraclorosilano (SiCl₄) y tetrafluorosilano (SiF₄) en la vesícula que contiene el segundo baño fundido (130). Alternativamente, el segundo gas (132) empleado puede introducirse en la vesícula que contiene el segundo baño fundido (130) como precursor, que puede desprender de manera eficaz el segundo gas (132). El propio precursor puede ser un sólido o líquido. Normalmente, el precursor líquido o sólido experimentará una reacción química o descomposición para liberar el segundo gas (132), a la temperatura relativamente alta del segundo baño fundido (130).

30 En una realización, el segundo baño fundido (130) puede ponerse en contacto con el segundo gas (132) empleando un desgasificador rotatorio (204). El desgasificador rotatorio (204) puede introducir de manera eficaz el segundo gas (132) en el segundo baño fundido (130). Adicionalmente, el desgasificador rotatorio (204) puede agitar de manera eficaz (por ejemplo, remover) el segundo baño fundido (130) mientras se introduce el segundo gas (132) en el segundo baño fundido (130).

35 En una realización, el desgasificador rotatorio (204) puede crear un remolino del segundo baño fundido (130), que puede mezclar de manera eficaz la escoria (136) en el tercer líquido fundido (134). En otra realización, el segundo baño fundido (130) puede enfriarse, antes de ponerse en contacto con el segundo gas (132). Específicamente, el segundo baño fundido (130) puede enfriarse, antes de ponerse en contacto con el segundo gas (132), hasta por debajo de la temperatura de liquidus (por ejemplo, con una variación de aproximadamente 10°C por debajo de la temperatura de liquidus).

40 En una realización, el tercer baño fundido (134) puede calentarse tras ponerse en contacto el segundo baño fundido (130) con el segundo gas (132), y antes de separarse la escoria (136) y el tercer líquido fundido (134). Específicamente, el tercer baño fundido (134) puede calentarse, por encima de la temperatura de liquidus, tras ponerse en contacto el segundo baño fundido (130) con el segundo gas (132), y antes de separarse la escoria (136) y el tercer baño fundido (134). Más específicamente, el tercer baño fundido (134) puede calentarse, hasta una variación de aproximadamente 20°C por encima de la temperatura de liquidus, tras ponerse en contacto el segundo baño fundido (130) con el segundo gas (132), y antes de separarse la escoria (136) y el tercer baño fundido (134).

45 Tal como se estableció anteriormente, pueden separarse la escoria (136) y el tercer baño fundido (134). Pueden

separarse empleando cualquier método adecuado y apropiado. Por ejemplo, la escoria (136) puede retirarse del tercer baño fundido (134) usando un desespumador.

Tal como se estableció anteriormente, el tercer baño fundido (134) puede someterse a solidificación direccional (150) por debajo del punto de fusión, formando de ese modo unos terceros cristales de silicio (152). Adicionalmente, pueden separarse (153) la parte superior (154) y la parte inferior (155), en la que la parte superior (154) incluye unas terceras aguas madre (158) y la parte inferior (155) incluye un tercer silicio (156). En una realización, la solidificación direccional incluye calentar la parte superior del tercer baño fundido (134), enfriar la parte inferior del tercer baño fundido (134), o una combinación de los mismos. Alternativamente, el tercer baño fundido (134) puede enfriarse (142), para proporcionar lingotes de silicio (144).

Los métodos descritos en el presente documento pueden proporcionar de manera eficaz cantidades comerciales (por ejemplo, al menos aproximadamente 45 kg) de silicio purificado, de manera relativamente rentable. Más específicamente, los métodos descritos en el presente documento pueden proporcionar de manera eficaz al menos aproximadamente 200 toneladas/año de silicio purificado, al menos aproximadamente 500 toneladas/año de silicio purificado o al menos aproximadamente 1.000 toneladas/año de silicio purificado, de manera relativamente rentable. El silicio relativamente puro obtenido puede ser, por ejemplo, silicio policristalino o silicio monocristalino. Adicionalmente, el silicio relativamente puro obtenido puede usarse para hacer crecer una tira, una cinta, un gránulo esférico, un lingote o un lingote sintético multicristalinos o monocristalinos. El silicio relativamente puro obtenido puede emplearse en la fabricación de un panel solar o un circuito integrado.

El silicio relativamente puro obtenido puede purificarse de al menos uno de litio (Li), boro (B), sodio (Na), titanio (Ti), hierro (Fe), magnesio (Mg), vanadio (V), zinc (Zn), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), estroncio (Sr), cloro (Cl), cromo (Cr), manganeso (Mn), aluminio (Al), arsénico (As), antimonio (Sb), galio (Ga), indio (In), níquel (Ni) y cobre (Cu). Específicamente, el silicio relativamente puro obtenido puede incluir uno cualquiera o más de los siguientes, cada uno en menos de aproximadamente 10 ppm: litio (Li), boro (B), sodio (Na), titanio (Ti), hierro (Fe), magnesio (Mg), vanadio (V), zinc (Zn), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), estroncio (Sr), cloro (Cl), cromo (Cr), manganeso (Mn), aluminio (Al), arsénico (As), antimonio (Sb), galio (Ga), indio (In), níquel (Ni) y cobre (Cu). Más específicamente, el silicio relativamente puro obtenido puede incluir uno cualquiera o más de los siguientes, cada uno en menos de aproximadamente 10 ppm: hierro (Fe) y aluminio (Al). Adicionalmente, el silicio relativamente puro obtenido puede incluir uno cualquiera o más de los siguientes, cada uno en menos de aproximadamente 1 ppm: litio (Li), boro (B), sodio (Na), titanio (Ti), magnesio (Mg), vanadio (V), zinc (Zn), fósforo (P), azufre (S), potasio (K), calcio (Ca), estroncio (Sr), cloro (Cl), cromo (Cr), manganeso (Mn), arsénico (As), antimonio (Sb), galio (Ga), indio (In), níquel (Ni) y cobre (Cu).

Métodos de la invención

Cada uno de los métodos descritos en el presente documento puede llevarse a cabo mediante cualquiera de las técnicas aplicables conocidas por los expertos en la técnica de la química, metalurgia y ciencia de materiales. La presente invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos reales y proféticos, no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Métodos de purificación de silicio

Etapa A: Retirada de P hasta menos de aproximadamente 10 ppm

Se fundió una mezcla de Al-Si 50-50 en peso en un horno de inducción hasta que se fundió por completo la mezcla a aproximadamente 1000°C. Una mezcla 1/3:1/3:1/3 de Cu:Al:Si también funciona bien. El aluminio puro debe tener un nivel de fósforo tan bajo como sea posible (por ejemplo, aproximadamente 1-10 ppm). El Cu debe contener un nivel de fósforo tan bajo (por ejemplo, preferiblemente menor de aproximadamente 30 ppm). Puede añadirse calcio para ayudar a que se formen precipitados de Ca_3P_4 , si el silicio metalúrgico tiene bajo contenido en calcio. Esto hará más fácil que el fósforo se arrastre por burbujas de gas que contienen Cl_2 y gas inerte hasta la superficie. Se inyectó un gas con aproximadamente el 4% de Cl_2 y el 96% de argón a través de un impulsor rotatorio, que giraba a aproximadamente 800 RPM. Se inyectó el gas durante varias horas hasta que se disminuyó el contenido en fósforo hasta aproximadamente 10 ppmw o lo suficientemente bajo como para que la siguiente etapa pueda reducirlo hasta aproximadamente 2 ppmw o menos. Se tamizaron periódicamente el desecho y las sales de la superficie de la masa fundida con una herramienta limpia que no contaminase la masa fundida.

Etapa B: Retirada de la mayor parte del aluminio/cobre

Se enfrió lentamente el horno de inducción mientras se mezclaba hasta aproximadamente 700°C desde 1000°C, a lo largo de aproximadamente 4 horas. El enfriamiento lento con mezclado provocó que se formasen lentamente los cristales de silicio mejorando su pureza y tamaño. Una vez que se alcanzaron los 700°C, se usó una gran compactadora para compactar los cristales en la parte inferior del horno. La compactadora debe tener muchos orificios pequeños en la misma de aproximadamente 3/16" de diámetro para permitir que el líquido se escape a través de la compactadora. La compactadora debe empujar recto hacia abajo con fuerza suficiente como para compactar estrechamente los cristales en la parte inferior del horno y sin dañar el horno. Mientras la compactadora

estaba abajo, se inclinó el horno para verter el aluminio-silicio líquido fuera del horno. Entonces volvió a calentarse el horno para volver a fundir los cristales de silicio restantes que eran preferiblemente del 90% de silicio y el 10% de Al. Se repitió esta etapa para mejorar la pureza del silicio. El líquido de aluminio-silicio que se vertió durante la etapa B, puede venderse a la industria de la fundición de aluminio como aleación de colada.

5 Etapa C: Retirada de la mayor parte del metal disolvente restante con solidificación direccional

Una vez que el silicio era líquido, se vertió el silicio en un nuevo horno de crisol para solidificación direccional. Se hizo descender el silicio a través de una zona de calentamiento de modo que el silicio en la parte inferior del crisol se solidificase en primer lugar. Se retiró calor a través de la parte inferior del crisol con un soporte de crisol enfriado. Mientras se enfriaba el silicio, se mezcló el líquido. Se disminuyó la temperatura hasta que aproximadamente el 80% del líquido original estaba solidificado permaneciendo líquido el 20% restante en la parte superior. El líquido de aluminio-silicio de la parte superior puede venderse como una aleación madre de aluminio-silicio o recircularse de vuelta al inicio del procedimiento. La parte inferior del crisol era aproximadamente el 99% de silicio permaneciendo la mayor parte del aluminio en la parte superior desde donde se vertió fuera del horno. Entonces volvió a calentarse el silicio restante hasta un estado líquido para iniciar la etapa D. El silicio tenía aproximadamente el 1% de aluminio y se retiró el fósforo hasta menos de aproximadamente 1-2 ppmw. Se retiró la mayor parte del Ca, Mg, Li, Sr y Na. Se disminuyó el Ti y Fe hasta un nivel en el que un procedimiento de crecimiento de cristales tal como el proceso de Bridgeman, de zona de flotación o de Czochralski retiró el Ti y Fe hasta un nivel aceptable.

Etapa D Retirada de boro y otros elementos oxidables con inyección de gas y escorificación

Se inyectó una mezcla de vapor de H₂O y/o el 4% de O₂ y el 96% argón gas a través de un impulsor rotatorio que giraba a aproximadamente 800 RPM en el silicio fundido a aproximadamente 1475°C durante varias horas. Empezó a formarse una escoria de SiO₂, Al₂O₃ y otros elementos oxidados. Se permitió que esta escoria se mezclase en el silicio fundido. Se retiró periódicamente la escoria. Alternativamente, puede añadirse escoria a la superficie del silicio fundido. Se prefiere que las impurezas en la escoria estén en la escoria en lugar de en el silicio fundido. La escoria debe tener un nivel de fósforo tan bajo como sea razonablemente posible para impedir la contaminación de la masa fundida. Se permitió que la escoria fundida se mezclase en el silicio fundido debido a un remolino del desgasificador rotatorio. Esto aceleró la cinética de las reacciones y ayudó a que los elementos de impureza difundiesen a la escoria y sal. También puede usarse la inyección de fundente para la adición de sal. Tras migrar las impurezas hasta la escoria o sal, se ralentizó el impulsor rotatorio para detener la acción de formación de remolinos y se permitió que la escoria/sal flotase en la superficie, se hundiese hasta la parte inferior o se adhiriese a los bordes del crisol en los que se retiró mecánicamente. Las adiciones de escoria pueden realizarse además de la inyección de gas durante la etapa D.

Una vez que se redujo el boro hasta de aproximadamente 0,5 a 2 ppmw, se inyectó argón al 100% a través del impulsor para permitir que los óxidos y carburos restantes flotasen en la parte superior de la masa fundida, para retirarse como escoria. Se tuvo cuidado de que el impulsor rotatorio no estuviera produciendo un remolino en esta etapa; el impulsor rotatorio no se ralentizó. Se cubrió el horno, para minimizar que el oxígeno y carbono procedentes de la atmósfera entrasen en la masa fundida. Pueden añadirse dopantes al silicio en este punto, si es necesario, para muchas aplicaciones la concentración de boro debe ser mayor que la de fósforo. Entonces se vertió el silicio fundido a través de un filtro de espuma cerámica para retirar cualquier cantidad de óxidos o carburos en exceso, si es necesario. El tratamiento a vacío del silicio fundido también ayudó a retirar los óxidos y carburos. El silicio estaba ahora listo para el procesamiento en un método disponible comercialmente, por ejemplo el proceso de Bridgeman, de zona de flotación, de refinado en zonas, de solidificación direccional multicristalina o de Czochralski. Se transfirió el silicio resultante al (podría ser posible presentar otra patente sobre la transferencia de la masa fundida o el tamaño de lingote, así retirados) proceso de Bridgeman de la etapa D) acelerando el proceso y reduciendo la contaminación con una menor relación de área superficial con respecto a masa. El silicio puede venderse antes de que se complete la última etapa a otra empresa que realizará el proceso de crecimiento de cristales.

Etapa E Solidificación direccional

Se usó solidificación direccional usando el proceso de Bridgeman, de zona de flotación, de Czochralski u otro proceso de crecimiento de cristales o policristales conocido para formar lingotes sintéticos o lingotes policristalinos. Esta etapa reduce adicionalmente las impurezas del silicio hasta la pureza requerida para células solares.

50 Existen otras varias posibles maneras de combinar las etapas para obtener todavía los resultados observados. Los siguientes ejemplos muestran algunas posibles maneras alternativas de reorganizar las etapas para purificar el silicio.

Ejemplo 3

55 La principal diferencia entre el ejemplo 3 y el ejemplo 1 es la eliminación de la solidificación direccional de la etapa C, puesto que la inyección de gases reactivos tales como oxígeno puede retirar un metal disolvente como aluminio como óxidos.

l) Disolver el silicio en un disolvente e inyectar gases o añadir sales para retirar impurezas

- II) Usar cristalización fraccionada para separar mecánicamente la mayor parte del metal disolvente y silicio.
- III) Inyectar gases y mezclar la escoria en el silicio fundido para retirar impurezas y disolvente.
- IV) Someter a solidificación direccional/cristalización progresiva (*crystal pulling*) para formar silicio purificado usando los procesos de Bridgeman, de zona de flotación, de Czochralski u otros procesos de crecimiento de cristales.

5 Ejemplo 4

La principal diferencia entre el ejemplo 4 y el ejemplo 1 es la eliminación de la etapa B (cristalización fraccionada). La inyección de gases reactivos tales como oxígeno puede retirar un metal disolvente como aluminio como óxidos. Eliminada la cristalización fraccionada de la etapa B, la inyección de oxígeno puede retirar aluminio.

I) Disolver el silicio en un disolvente e inyectar gases o añadir sales para retirar impurezas

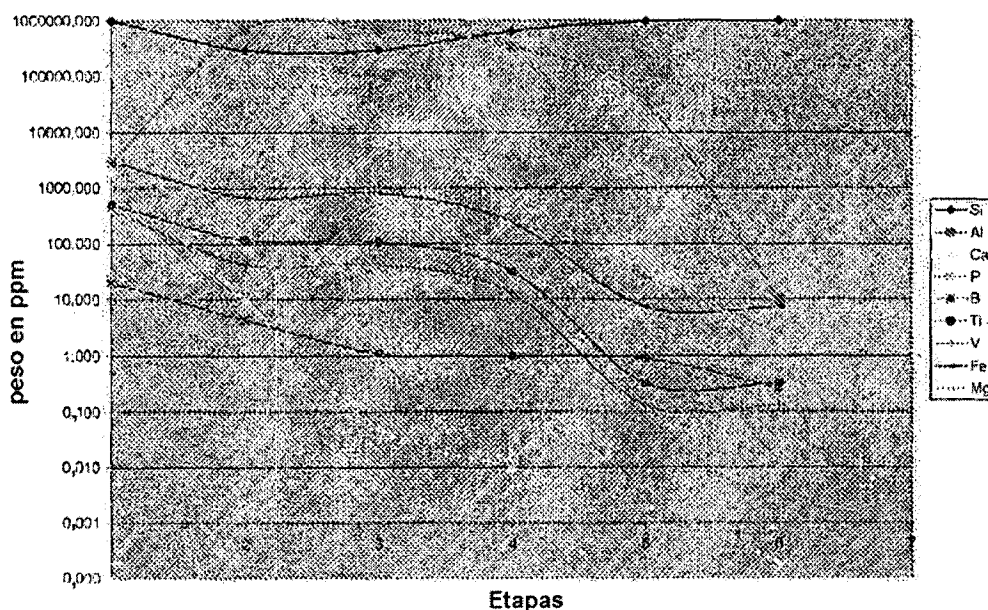
10 II) Someter a solidificación direccional para separar la mayor parte del disolvente restante del silicio

III) Inyectar gases y mezclar la escoria en el silicio fundido

IV) Someter a solidificación direccional/cristalización progresiva para formar silicio purificado usando los procesos de Bridgeman, de zona de flotación, de Czochralski u otros procesos de crecimiento de cristales.

Ejemplo 5: Impurezas retiradas de silicio

Retirada de impurezas 6 N



15

Estrictamente confidencial Objetivos de impurezas 6 N

% en peso de ppm	Mg-Si	Al-Si	Tras la etapa I	Tras la etapa II	Tras la etapa III	Tras la etapa IV	Tras la etapa V
Si	990050	297155	297155	649550	964975	999979	
Al	3000	699817	699817	349909	34991	10	
Ca	2000	10	0,05	0,01	0,00	0,00	
P	30	6	5,00	1,75	0,61	0,61	
B	20	4	1,10	0,99	0,89	0,27	
Ti	500	120	108,00	32,40	0,32	0,32	
V	400	43	43,00	12,90	0,13	0,13	
Fe	3000	680	810,00	243,00	7,29	7,29	
Mg	1000	13	500,00	250,00	25,00	2,50	

P0404 primaria aluminio
% en peso de ppm
200
998453
2
5
20
10
10
300
1000

			Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Etapa V
Pérdida de desecho % en peso	0	0	0,25	0,05	n/a	0,1	0,2
Si inicial	150	150	113	107	91	82	65
Al inicial	0	350	283	249	25	0	0
Total	150	500	375	358	116	82	65

Al	0,70%
Si	0,3%
Tamaño de horno	500 kg

Coeficientes de retirada (segregación)					
	Etapa I	Etapa II	Etapa III	Etapa IV	Etapa V
Si					
Al	1	0,5	0,1	n/a	
Ca	n/a	0,2	0,2	0,1	
P	n/a	0,35	0,35	1	0,35
B	n/a	0,9	0,9	0,3	0,8
Ti	0,9	0,3	0,01	1	
V	0,85	0,3	0,01	1	
Fe	1	0,3	0,03	1	
Mg	n/a	0,5	0,1	0,1	

Coefficiente de retirada: 1 significa sin retirada, cuanto menor es mejor, es decir, 0,1 es una retirada de un orden de magnitud
Las etapas con N/A significan que el mecanismo de retirada es inyección de gas en vez de solidificación direccional
Los valores son estimaciones de la retirada de impurezas requerida y la concentración en cada etapa

- 5 Obviamente, son posibles numerosas modificaciones y variaciones de la presente invención a la luz de las enseñanzas anteriores. Por tanto, ha de entenderse que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención puede ponerse en práctica de otro modo distinto al descrito específicamente en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Método para purificar silicio, comprendiendo el método:
 - (a) formar un primer líquido fundido a partir de silicio y un metal disolvente seleccionado del grupo de cobre, estaño, zinc, antimonio, plata, bismuto, aluminio, cadmio, galio, indio, magnesio, plomo, una aleación de los mismos, y combinaciones de los mismos;
 - (b) poner en contacto el primer líquido fundido con un primer gas, para proporcionar desecho y un segundo líquido fundido, y para crear un remolino del primer líquido fundido o el segundo líquido fundido;
 - (c) poner en contacto el remolino con oxígeno (O₂) para proporcionar desecho adicional;
 - (d) separar el desecho y el segundo líquido fundido;
 - (e) enfriar el segundo líquido fundido para formar primeros cristales de silicio y unas primeras aguas madre; y
 - (f) separar los primeros cristales de silicio y las primeras aguas madre.
2. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (a), se emplea silicio desde el 20% en peso hasta el 50% en peso.
3. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (a), se emplea aluminio, o una aleación del mismo, como el metal disolvente, desde el 50% en peso hasta el 80% en peso.
4. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b), el primer gas se desprende poniendo en contacto el primer líquido fundido con un líquido, sólido, o combinación de los mismos.
5. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (b), el primer gas comprende al menos uno de cloro (Cl₂), oxígeno (O₂), nitrógeno (N₂), helio (He), argón (Ar), hidrógeno (H₂), hexafluoruro de azufre (SF₆), fosgeno (COCl₂), tetracloruro de carbono CCl₄, vapor de agua (H₂O), oxígeno (O₂), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), tetraclorosilano (SiCl₄) y tetrafluorosilano (SiF₄).
6. Método según la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se lleva a cabo dos veces, con cloro (Cl₂) y gas inerte; y oxígeno (O₂) y gas inerte, respectivamente.
7. Método según la reivindicación 1, en el que las etapas (b) y (c) producen un desecho o polvo negro, que se retira.
8. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (c) el remolino se pone en contacto con oxígeno (O₂) procedente de la atmósfera para proporcionar desecho adicional.
9. Método según la reivindicación 1, en el que en las etapas (b) y (c), el desecho se forma sobre la superficie del segundo líquido fundido.
10. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (d), el desecho se retira de la superficie del segundo líquido fundido.
11. Método según la reivindicación 1, en el que en la etapa (e), el segundo líquido fundido se enfría hasta por encima de la temperatura de solidus y por debajo de la temperatura de liquidus.
12. Método según la reivindicación 1, que comprende además, tras la etapa (f):
 - (g) calentar los primeros cristales de silicio para formar un primer baño fundido.
13. Método según la reivindicación 12, que comprende además tras la etapa (g):
 - (h) someter a solidificación direccional el primer baño fundido para formar segundos cristales de silicio y unas segundas aguas madre.
14. Método según la reivindicación 13, en el que la etapa (h) comprende calentar la parte superior del primer baño fundido, enfriar la parte inferior del primer baño fundido, o una combinación de los mismos.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 13-14, que comprende además tras la etapa (h):
 - (i) calentar los segundos cristales de silicio para proporcionar un segundo baño fundido;
 - (j) poner en contacto el segundo baño fundido con un segundo gas para proporcionar una escoria que se forma sobre la superficie de un tercer baño fundido; y

(k) separar la escoria y el tercer baño fundido.

16. Método según la reivindicación 15, en el que en la etapa (i), los segundos cristales de silicio se calientan hasta una temperatura por encima de la temperatura de liquidus.

5 17. Método según la reivindicación 15, en el que en la etapa (j), el segundo gas se desprende poniendo en contacto el segundo baño fundido con un líquido, sólido, o combinación de los mismos.

18. Método según la reivindicación 15, que comprende además tras la etapa (b):

(l) calentar el segundo líquido fundido.

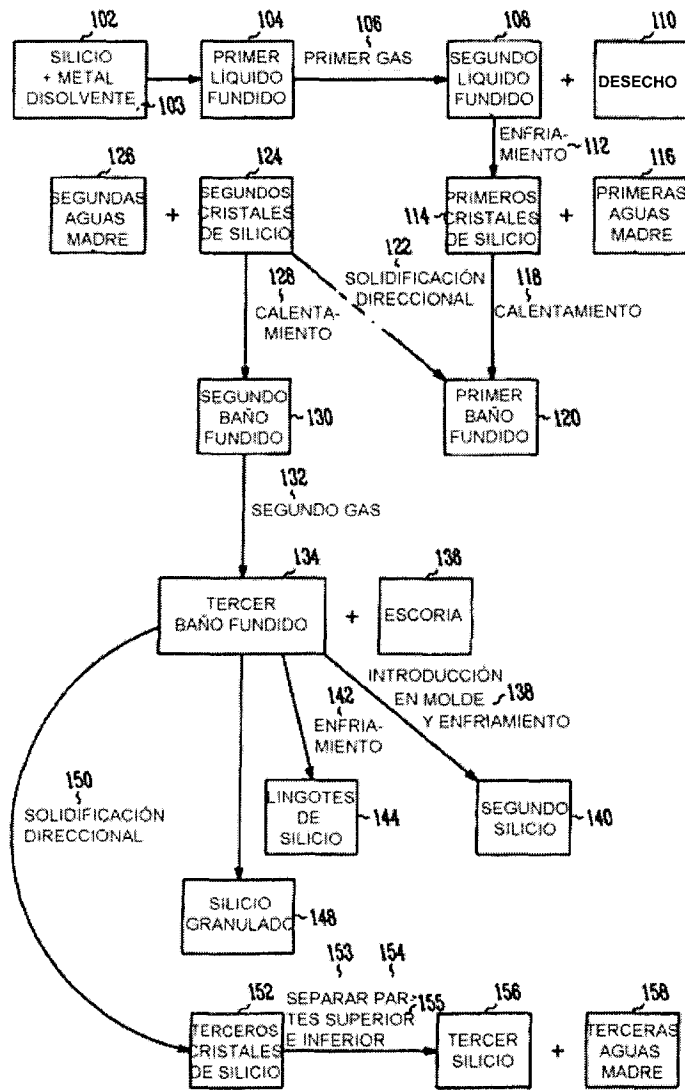


FIG. 1

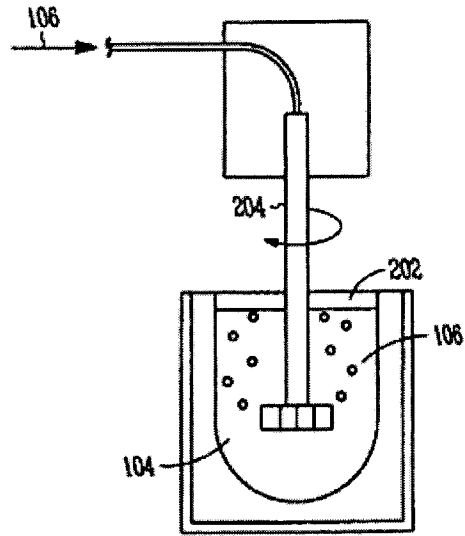


FIG. 2A

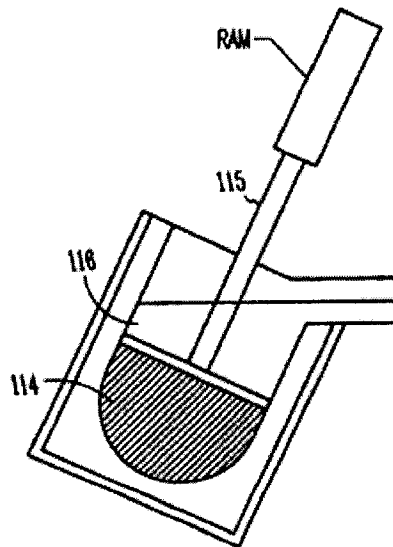


FIG. 2B

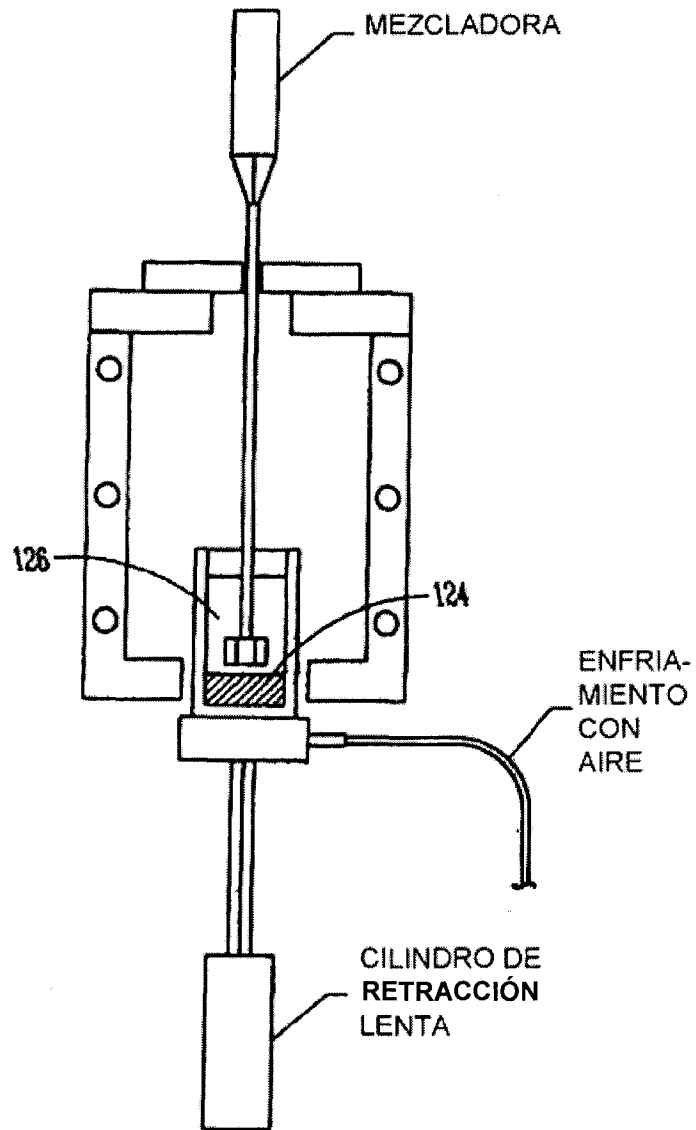


FIG. 2C

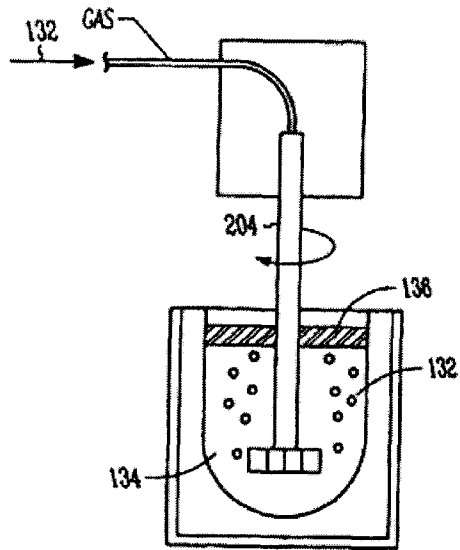


FIG. 2D

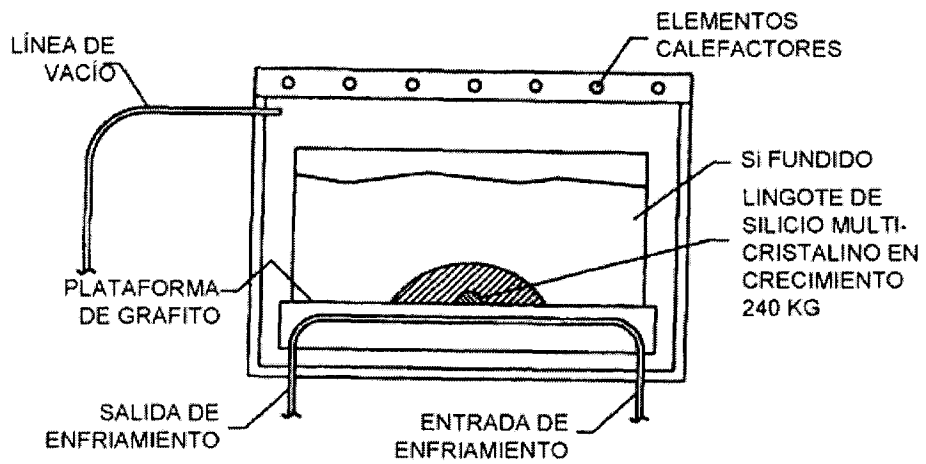


FIG. 2E

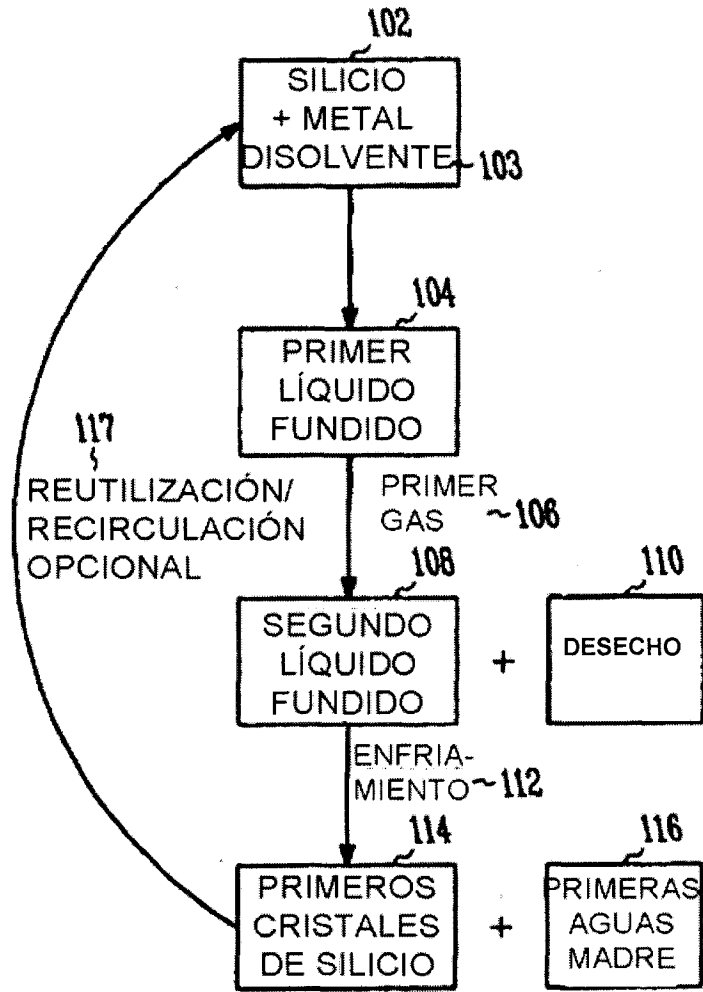


FIG. 3