

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 720**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/037** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2008 E 08733596 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2212249**

54 Título: **Proceso para la producción de silicio de pureza media y elevada a partir de silicio de calidad metalúrgica**

30 Prioridad:

**13.09.2007 US 960061 P**

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

**04.03.2015**

73 Titular/es:

**SILICIO FERROSOLAR, S.L.U. (100.0%)  
Paseo de la Castellana 259-D Planta 49, 4 Torres  
Business Area, Torre Espacio  
28046 Madrid , ES**

72 Inventor/es:

**LEBLANC, DOMINIC y  
BOISVERT, RENÉ**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 530 720 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**

Proceso para la producción de silicio de pureza media y elevada a partir de silicio de calidad metalúrgica.

**Campo de la invención**

- 5 Generalmente, la presente invención se refiere a la producción de metal de silicio, más particularmente se refiere a un proceso de purificación por medio de cristalización que produce metal de silicio de pureza media y/o elevada para su uso en aplicaciones fotovoltaicas

**Antecedentes de la invención**

- Existen muchas y variadas aplicaciones de silicio (Si), cada una de las cuales tiene sus propias especificaciones particulares.
- 10 La mayoría de la producción mundial de silicio de calidad metalúrgica es para las industrias de acero y automoción, en las cuales se usa como componente de aleación indispensable. El silicio de calidad metalúrgica es un silicio de baja pureza. Normalmente, el silicio de calidad metalúrgica, que es silicio de aproximadamente 98 % de pureza, se produce por medio de reacción entre carbono (carbón, carbón vegetal, coque de petróleo) y sílice ( $\text{SiO}_2$ ) a una temperatura de alrededor de 1700 °C en un proceso conocido como reducción carbotérmica.
- 15 Se desvía una pequeña parte del Si de calidad metalúrgica a la industria de semiconductores para su uso en la producción de obleas de Si, etc. No obstante, la industria de los semiconductores requiere silicio de pureza ultra elevada, por ejemplo, silicio de calidad electrónica (EG-Si) que tiene aproximadamente un 99,9999999 % de pureza (9N). Se debe purificar silicio de calidad metalúrgica para producir esta calidad electrónica. No obstante, el proceso de purificación se elabora dando lugar a un coste más elevado de silicio de calidad electrónica.
- 20 La industria fotovoltaica (PV) requiere silicio de un grado de pureza relativamente elevado para la producción de células fotovoltaicas, es decir, células solares. Los requisitos de pureza de silicio para obtener el mejor rendimiento en aplicaciones de células solares son:
- boro (B) < 3 ppm en peso,
  - fósforo (P) < 10 ppm en peso,
  - 25 total de impurezas metálicas < 300 ppm en peso y preferentemente < 150 ppm en peso.

- Aunque el grado de pureza de silicio necesario para la industria fotovoltaica es menor que en la industria de los semiconductores, una calidad de silicio intermedia, es decir silicio de calidad solar (SoG-Si), con bajo contenido de fósforo y bajo contenido de boro necesario no se encuentra fácilmente disponible. Una alternativa real es el uso de silicio de calidad electrónica de pureza ultra-elevada y costoso; esto da como resultado células solares con eficacias próximas al límite teórico pero con un precio prohibitivo. Otra alternativa consiste en usar "chatarra" menos costosa o suministros fuera de especificaciones de silicio de calidad electrónica a partir de la industria de los semiconductores. No obstante, las mejoras en la productividad de chips de silicio han dado como resultado una disminución del suministro de "chatarra" de silicio de calidad electrónica disponible en la industria de PV. Además, el crecimiento paralelo de las industrias de los semiconductores y fotovoltaica también ha contribuido al suministro reducido general de silicio de calidad electrónica.
- 30
- 35

Se conocen diversos métodos de purificación de silicio de baja calidad, es decir, silicio de materia prima o silicio de calidad metalúrgica.

En el documento US 2005/0074388 se menciona que:

- 40 *"Para aplicaciones electrónicas y fotovoltaicas que requieren elevados grados de pureza, el método de producción de productos terminados tales como células fotoeléctricas o paneles solares comprende una etapa de producción de silicio puro a partir de un material básico que es silicio esencialmente con un contenido bajo de boro y fósforo.*

- 45 *Durante mucho tiempo, los productos desclasificados procedentes de la producción de silicio electrónico han constituido la fuente principal de silicio de calidad electrónica, pero esta fuente resulta insuficiente para el suministro de la creciente demanda de mercado, de manera que son necesarias otras fuentes de silicio tales como silicio metalúrgico producido por medio de reducción carbotérmica de sílice en un horno de arco eléctrico sumergido, para lo cual se puede mejorar la calidad usando diversos tratamientos de refinado de metalurgia secundaria, por ejemplo, refinado con cloro descrito en la patente EP 0.720.967 (Pechiney Electrometallurgie). De este modo, se produce silicio que cumple especificaciones por ejemplo tal como las siguientes (en % en peso):*
- 50

*Hierro < 0,30 %;*

Calcio < 0,10 % en peso;

Aluminio < 0,30 %;

Boro de 20 a 50 ppm;

Fósforo de 20 a 100 ppm.

5 El contenido de fósforo depende mucho de los agentes de reducción usados. Con carbón vegetal, resulta fácil obtener silicio con un contenido de fósforo de aproximadamente 50 ppm; este tipo de silicio se usa particularmente para la preparación de siliconas. Con agentes de reducción fósiles, se puede producir un silicio con un contenido de fósforo de menos de 25 ppm, para lo cual la aplicación principal es la fabricación de aleaciones de aluminio-silicio. No obstante, el nivel de pureza de estas dos calidades es todavía muy diferente del nivel de pureza necesario para aplicaciones electrónicas y fotovoltaicas.

10 Durante un tiempo se ha conocido la solidificación segregada, y se puede rebajar los contenidos de muchos elementos de impurezas en el silicio. No obstante, esta técnica no resulta eficaz para lograr los niveles de pureza de boro y fósforo requeridos, comenzando por las dos calidades mencionadas anteriormente.

15 De este modo, bajo la presión de la creciente demanda de mercado, se ha llevado a cabo un gran esfuerzo creciente para preparar un silicio con bajo contenido de boro y fósforo partiendo de silicio de calidad metalúrgica, en particular usando la purificación de silicio fundido en condiciones de plasma. Estas técnicas de tratamiento con plasma se diseñaron a escala de laboratorio y resulta difícil su trasposición a escala industrial, como resultado de las dificultades técnicas encontradas en la fabricación de objetos de mayor tamaño".

20 También se conoce en la técnica el documento US 4.094.731, que divulga un proceso para la producción de silicio cristalino que tiene una concentración de hierro menor que aproximadamente una veinteaava parte de la concentración de hierro del licor materno. Se introduce silicio contaminado con hierro en un molde y se mantienen las paredes del molde a una temperatura suficiente para provocar el crecimiento del silicio cristalino. Se agita el licor materno con un agitador de barra de carbono o por medio de borboteo de un gas con el fin de lavar las superficies expuestas de los cristales de silicio en crecimiento y para evitar la congelación de la superficie superior del licor materno. Se forma un lingote de silicio cristalino hueco y se retiran tanto la zona interna central del lingote cristalino como la zona externa adyacente a la pared del molde, dejando una zona interna que tiene una concentración de hierro menor que una veinteaava parte de la concentración de hierro de licor materno original. No obstante, no se retira ni boro ni fósforo por medio del presente proceso.

25 Durante los últimos años, se han llevado a cabo muchos esfuerzos para el desarrollo de un proceso para la preparación de silicio de calidad solar a un coste competitivo a gran escala. No obstante, todavía es necesario un proceso para la producción de silicio de calidad solar a gran escala.

### 30 Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la purificación de metal de silicio que cumpla la necesidad anteriormente mencionada.

35 También es un objetivo de la presente invención proporcionar un proceso para la producción de silicio de calidad solar directamente a partir de silicio de calidad metalúrgica. Los requisitos de especificación para el silicio vienen determinados por medio de aplicación fotovoltaica y, a su vez, por medio de las células fotovoltaicas; los requisitos de especificación para el silicio necesarios para obtener los mejores rendimientos son boro < 3 ppm en peso, fósforo < 10 ppm en peso, impurezas metálicas totales < 300 ppm en peso y preferentemente < 150 ppm en peso.

40 Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la purificación de silicio de calidad metalúrgica de baja pureza, que contiene al menos uno de los siguientes contaminantes Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Fe, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr, O, C y B, y obtener silicio policristalino sólido de alta pureza. El proceso incluye las etapas de:

45 (a) introducir una masa fundida de silicio de calidad metalúrgica de baja pureza en un molde, presentando el molde una pared inferior aislada, paredes laterales aisladas y una parte superior abierta;

(b) solidificar la masa fundida por medio de solidificación unidireccional a partir de la parte superior abierta hasta la pared inferior aislada del molde, mientras se agita la masa fundida de forma electromagnética;

(c) controlar la velocidad de solidificación unidireccional;

50 (d) detener la solidificación unidireccional cuando se haya solidificado parcialmente la masa fundida para producir un lingote que tiene una cubierta exterior que comprende silicio policristalino sólido de pureza más elevada y un centro que comprende un silicio líquido enriquecido con impurezas; y

(e) crear una abertura en la cubierta exterior del lingote para descargar el silicio líquido enriquecido en impurezas

y dejar la cubierta exterior que comprende dicho silicio policristalino sólido de alta pureza, obteniéndose de este modo el silicio policristalino sólido de alta pureza.

Preferentemente, se calientan la pared aislada y las paredes laterales aisladas para minimizar la formación de una capa fina de silicio sobre la pared inferior aislada y las paredes laterales aisladas del molde.

- 5 La velocidad de solidificación unidireccional se puede controlar por medio de un aislamiento de la pared inferior aislada y las paredes laterales aisladas. También se puede controlar la velocidad de solidificación unidireccional por medio de la regulación de la velocidad de extracción de calor a partir de la masa fundida en la parte superior abierta del molde. Preferentemente, el control de la velocidad de extracción de calor puede incluir la colocación de un medio de enfriamiento (por ejemplo, aire o agua) en contacto con una superficie libre de la masa fundida en la parte superior abierta del molde.

Se puede ajustar la velocidad de solidificación unidireccional en combinación con la potencia de agitación del agitador electromagnético, para lavar la interfaz de solidificación y evitar que el líquido rico en impurezas quede retenido por la formación de dendrita y obtener una solidificación unidireccional policristalina. Preferentemente, la velocidad de solidificación unidireccional está entre  $1 \times 10^{-4}$  m/s y  $5 \times 10^{-6}$  m/s.

- 15 La detención de la solidificación unidireccional se lleva a cabo preferentemente cuando se ha solidificado de un 40 a un 80 % de la masa fundida.

La creación y apertura de la cubierta exterior del lingote incluye la perforación de la cubierta exterior del lingote. La perforación se puede llevar a cabo por medios mecánicos o por medio de una lanza térmica. La creación y apertura de la cubierta exterior del lingote se puede lograr a través de una tapa que abre el molde.

- 20 El proceso puede además incluir una etapa adicional antes de la etapa (e) de retirada del lingote del molde.

Adicionalmente, el proceso puede incluir una etapa (f) de fusión del silicio policristalino sólido de pureza elevada y repetición de las etapas (b) a (e).

- 25 De acuerdo con el proceso, una parte superior del silicio policristalino sólido de pureza elevada puede contener aproximadamente al menos 90 % menos de contaminantes metálicos Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr que en el caso de silicio de calidad metalúrgica de baja pureza. El silicio policristalino sólido de alta pureza puede contener aproximadamente al menos un 45 % menos de fósforo y aproximadamente al menos un 10 % menos de boro que el silicio de calidad metalúrgica de baja pureza. El silicio líquido enriquecido en impurezas contiene menos de 60 ppm en peso de carbono y menos de 20 ppm en peso de oxígeno y es una calidad de silicio de bajo contenido en carbono y bajo contenido en oxígeno.

- 30 Los objetivos, ventajas y otras características de la presente invención resultarán más evidentes y se comprenderán mejor tras la lectura de la siguiente descripción no restrictiva de la invención, proporcionada con referencia a los dibujos adjuntos.

#### Breve descripción de los dibujos

- 35 La Figura 1A es una vista en corte transversal de un molde que contiene una masa fundida de silicio de baja pureza, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 1B es una vista en corte transversal del molde de la Figura 1A, que muestra la solidificación parcial de la masa fundida con una cubierta exterior de silicio sólida y un centro de silicio líquido, de acuerdo con una realización de la invención.

- 40 La Figura 2 es una representación esquemática de una vista en corte transversal del molde y lingote de la Figura 1B, que muestra la retirada del lingote del molde, de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 3 es una representación esquemática de una vista de corte transversal del molde y lingote de la Figura 1B, que muestra la retirada del lingote del molde y la creación de una abertura en la cubierta exterior del lingote, de acuerdo con una realización de la invención.

- 45 La Figura 4 es una representación esquemática del crecimiento dendrítico durante la solidificación de un líquido [TÉCNICA ANTERIOR].

La Figura 5 es una representación gráfica de la ecuación de Scheil [TÉCNICA ANTERIOR].

La Figura 6 es una vista en corte transversal de un molde que contiene una masa fundida y un agitador electromagnético usado para agitar la masa fundida.

- 50 La Figura 7 es una representación gráfica de la ubicación dentro de un lingote de las muestras analizadas para un ensayo de solidificación sin agitación electromagnética.

Las Figuras 8A a 8H son representaciones gráficas para diversos elementos de la distribución elemental como función de la ubicación en el lingote que se muestra en la Figura 7.

La Figura 9 es una representación gráfica de la ubicación dentro del lingote de las muestras analizadas para un ensayo de solidificación con agitación electromagnética.

- 5 La Figura 10A a 10H son representaciones gráficas para diversos elementos de la distribución elemental como función de la ubicación en el lingote como se muestra en la Figura 9.

#### Descripción de las realizaciones preferidas de la invención

- 10 Aunque se describe la invención junto con las realizaciones de los ejemplos, se comprende que no se pretende limitar el alcance de la invención a dichas realizaciones. Por el contrario, se pretende abarcar todas las alternativas, modificaciones y equivalentes. Se debe leer la siguiente descripción con referencia a las Figuras 1A a 10H.

#### Descripción general de la invención

Como se ha mencionado, la presente invención se refiere a un proceso de purificación por medio de cristalización que produce metal de silicio de pureza media y/o elevada en aplicaciones fotovoltaicas.

- 15 De manera más específica, de acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un proceso para purificar silicio de calidad metalúrgica de baja pureza, que contiene al menos los siguientes contaminantes Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Fe, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr y B, y obtener un silicio policristalino sólido de alta pureza.

Se comentan más las etapas básicas del presente proceso a continuación, con referencia particular a las Figuras 1 a 3 y la Figura 6.

- 20 **(a) Introducir la masa fundida de silicio de calidad metalúrgica de baja pureza en un molde**

- 25 Se produce silicio de calidad metalúrgica líquido de baja pureza por medio de reducción carbotérmica de cuarzo en un horno de arco eléctrico. Se puede transferir el silicio líquido 11 (la masa fundida) a cucharas de colada desde las cuales se cuela al interior de un molde 10 que tiene una pared 10a inferior aislada, paredes 10b laterales aisladas y una parte 10c superior abierta. El molde 10 puede tener forma rectangular, cilíndrica, de campana invertida o cualquier otra forma conocida por la persona experta en la técnica. También puede tener una tapa 24 provista sobre el mismo (véase la Figura 1B).

#### **(b) Solidificar la masa fundida por medio de solidificación unidireccional a partir de la parte superior abierta hacia la pared inferior aislada del molde al tiempo que se agita la masa fundida de forma electromagnética**

- 30 Con el fin de obtener una solidificación unidireccional, se aíslan las paredes laterales 10b y la pared inferior 10a del molde con un aislamiento apropiado, por ejemplo arena de sílice o algún revestimiento refractario apropiado, al tiempo que la parte superior 10c del molde está abierta para permitir que la superficie expuesta de la masa fundida emita calor (véase las Figuras 1A y 1B). Por consiguiente, la solidificación del lingote a lo largo de las paredes laterales 10b y la pared inferior 10a debería ser despreciable, en comparación con la que tiene lugar a lo largo de la parte superior 10c. Se recomienda el calentamiento con el fin de minimizar el espesor de la capa fina de silicio que pueda solidificar y formarse sobre las paredes del molde 10.

- 35 Con el fin de garantizar el lavado de la interfaz de solidificación y diluir la concentración de elementos de impurezas que se acumulan en el frente de solidificación, se agita la masa fundida de silicio de forma electromagnética. La agitación electromagnética puede proporcionarse por medio de un agitador 14 electromagnético apropiado. Las Figuras 1A, 1B, 2, 3 y 6 muestran un molde con un agitador electromagnético ubicado debajo del molde. La agitación electromagnética, a diferencia de la agitación mecánica convencional, es una agitación en la que no se produce contacto, es decir, ninguna parte del agitador entra en contacto con el metal fundido.

#### **(c) Control de la velocidad de solidificación unidireccional**

- 40 Con el fin de minimizar la cantidad de impurezas del silicio líquido rico en impurezas retenidas por medio de formación de dendritas, se debe controlar la velocidad de solidificación unidireccional. Preferentemente, la velocidad de solidificación unidireccional es menor que  $1 \times 10^4$  m/s o incluso más preferentemente está comprendida entre  $1 \times 10^4$  m/s y  $5 \times 10^6$  m/s.

- 50 Se puede controlar la velocidad de solidificación unidireccional por medio del control de la velocidad de extracción de calor a partir de la parte superior 10c del molde 10. Debería apreciarse que la expresión "extracción de calor" se comprende de forma que incluya la retirada de calor y la emisión simple de calor. Esto se puede lograr con el tipo de aislamiento usado para la parte inferior y las paredes laterales así como también por medio de la colocación de la superficie libre de la masa fundida de la parte superior del molde en contacto con un medio de enfriamiento 20, tal como aire o agua. Por ejemplo, la solidificación se puede ralentizar por medio del uso de un aislamiento ligero o se puede acelerar por medio del uso de un ducha de agua para enfriar la superficie libre expuesta de la masa fundida.

**(d) Detener la solidificación unidireccional cuando la masa fundida se ha solidificado de forma parcial**

5 Cuando se ha solidificado de 40 a 80 % de la masa fundida, se detiene la solidificación unidireccional para obtener de este modo un lingote 19 que tiene una cubierta exterior formada por silicio 18 policristalino sólido de alta pureza y un centro formado por silicio 16 líquido enriquecido en impurezas. La detención de la solidificación unidireccional implica sencillamente no permitir que la masa fundida solidifique por completo y avanzar hasta la etapa siguiente.

**(e) Obtención de silicio policristalino sólido de alta pureza**

Una vez que se ha producido la solidificación de 40 a 80 % de la masa fundida, se crea una abertura o fisura 22 en la cubierta exterior del lingote 19 para desviar el silicio 16 líquido enriquecido en impurezas desde el centro y dejar atrás la cubierta exterior del silicio 18 policristalino sólido de alta pureza.

10 Se puede someter a extracción el silicio líquido 16 a partir del centro del lingote 19 por medio de perforación de la cubierta exterior del lingote 19, por ejemplo por medios mecánicos o una lanza térmica, con el fin de crear una abertura 22 en la cubierta exterior del lingote 19 a través de la cual se pueda extraer el silicio líquido.

15 La extracción real del silicio líquido 16 a partir del lingote 19 se puede llevar a cabo cubriendo el lingote con una tapa 24 del molde 10 (véase la Figura 1B), ya sea en la pared inferior 10a del molde 10 o en la pared lateral 10b. Por ejemplo, se puede usar una lanza térmica para crear una abertura en la cubierta exterior del lingote a través de la tapa 24 del molde 10 para colar externamente el silicio líquido 16.

20 El proceso puede incluir además una etapa adicional antes de la etapa (e) de retirada del lingote 19 del molde 10 (véase la Figura 2), por ejemplo sacando el lingote 19 fuera del molde 10 usando un mecanismo de suspensión 26 apropiado (véase la Figura 3). Por ejemplo, de este modo, mientras se suspende al aire el lingote 19, se provoca que la parte inferior del lingote 19 experimente fisuración, por medio de perforación o inactivación, para extraer el silicio líquido 16.

Una parte superior del silicio policristalino sólido de alta pureza obtenido de este modo puede contener aproximadamente al menos 90 % menos de contaminantes de Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr que el material de partida de silicio.

25 El silicio policristalino sólido de alta pureza puede contener aproximadamente al menos 45 % menos de fósforo y aproximadamente al menos 10 % menos de boro que el material de partida de silicio de calidad metalúrgica.

De manera ventajosa, el silicio líquido enriquecido en impurezas puede contener menos de 60 ppm en peso de carbono y menos de 20 ppm en peso de oxígeno y, de este modo, puede proporcionar una calidad de silicio de bajo contenido en carbono y bajo contenido en oxígeno.

30 Por supuesto, se puede repetir todo el proceso - desde la etapa (a) a (e) - usando el silicio policristalino sólido de alta pureza, un denominado silicio de pureza media, como material de partida para, de este modo, obtener un material de silicio final de una pureza incluso más elevada, un denominado silicio de alta pureza. De este modo, se puede obtener silicio de calidad solar a partir de silicio de calidad metalúrgica.

**Descripción detallada de la invención**

35 **1. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL**

**1.1. Solidificación dendrítica**

40 La solidificación dendrítica es un método de purificación común. El silicio de calidad metalúrgica contiene un nivel significativo de impurezas que favorece el super-enfriamiento estructural durante la solidificación. Cuando tiene lugar la presencia de super-enfriamiento durante la solidificación de un metal líquido, el tipo de solidificación es dendrítica, como se muestra en la Figura 4. La solidificación dendrítica es una solidificación direccional que resulta muy ineficaz - una determinada cantidad de líquido rico en impurezas (L) queda retenida durante la solidificación por parte de los brazos dendríticos.

Sin agitación electromagnética de la masa fundida durante la solidificación de la misma, 50 % del líquido inicial queda retenido por los brazos dendríticos. Esto proporciona una eficacia de purificación de:

45 
$$[E]_{\text{sólido}} = (1-R) \cdot k_{\text{th}} \cdot [E]_{\text{líquido}} + R \cdot [E]_{\text{líquido}} = k_{\text{eff}} \cdot [E]_{\text{líquido}}$$

$$k_{\text{eff}} = (1-R) \cdot k_{\text{th}} + R$$

en la que

$[E]_{\text{sólido}}$ : concentración de soluto en el metal sólido;

$[E]_{\text{líquido}}$ : concentración de soluto en el metal líquido;

R: fracción de masa fundida impura retenida en el metal sólido durante la cristalización;

$k_{th}$ : coeficiente de segregación determinado por medio de cristalización de silicio de Czochralski;

$k_{eff}$ : coeficiente de segregación determinado por medio del proceso nuevo de los inventores.

5 Una muestra de la masa fundida de silicio de calidad metalúrgica, tomada a partir de la superficie del lingote, genera la siguiente información:

$$\frac{0,17 \% \text{ Fe}}{0,35 \% \text{ Fe}} = (1-R) \cdot 0,0000064 + R$$

de modo,  $R = 0,49 \approx 0,50$

La constante R es válida para todos los elementos para esta técnica particular.

Algunos ejemplos:

10  $[Fe]_{sólido} = (1 - 0,50) \cdot 0,0000064 \cdot [Fe]_{líquido} + 0,50 \cdot [Fe]_{líquido} = 0,50 \cdot [Fe]_{líquido}$

$$[P]_{sólido} = (1 - 0,50) \cdot 0,35 \cdot [P]_{líquido} + 0,50 \cdot [P]_{líquido} = 0,68 \cdot [P]_{líquido}$$

$$[B]_{sólido} = (1 - 0,50) \cdot 0,80 \cdot [B]_{líquido} + 0,50 \cdot [B]_{líquido} = 0,90 \cdot [B]_{líquido}$$

Tabla 1

Elemento	$k_{eff}$
Al	0,50
Ca	0,50
Co	0,50
Cr	0,50
Cu	0,50
Fe	0,50
Mg	0,50
Mn	0,50
Mo	0,50
Ni	0,50
P	0,68
Ti	0,50
V	0,50
Zr	0,50
B	0,90

15 Se obtiene una eficacia de purificación de aproximadamente 50 % para una mayoría de los elementos (excepto boro y fósforo). De hecho, aproximadamente 30 % del fósforo y 10 % del boro se pueden retirar por medio de la técnica de los inventores de segregación en molde grande por medio de solidificación direccional sin agitación electromagnética.

20 El coeficiente de separación (segregación) ( $k_{eff}$ ) permanece igual durante la solidificación, sin embargo la composición del líquido en equilibrio con el sólido aumenta en cuando a contenido de soluto. La ecuación de Scheil describe bien este fenómeno.

**1.2. La Ecuación de Scheil**

La composición del sólido en la interfaz de solidificación es, de acuerdo con la ecuación de Scheil (difusión y convección en el líquido, sin difusión en el sólido):

$$C_s = k \cdot C_o \cdot (1 - f_s)^{k-1}$$

5 en la que:

$C_s$ : concentración de soluto en el sólido;

$C_o$ : concentración inicial de soluto en el líquido;

$k$ : coeficiente de segregación;

$f_s$ : fracción de sólidos.

10 Por tanto, si se detiene la solidificación en un momento específico y se lleva a cabo un análisis del sólido de media, la concentración media del soluto en la parte sólida es:

$$\overline{C_s} = \frac{1}{f_s} \int_0^{f_s} k \cdot C_o \cdot (1 - x)^{k-1} \cdot dx$$

$$\overline{C_s} = C_o \cdot \frac{1 - (1 - f_s)^k}{f_s}$$

La Figura 5 proporciona una representación gráfica de la ecuación anterior.

15 Merece la pena apreciar que dependiendo de la fracción sólida, la eficacia media de purificación se ve afectada. El primer sólido formado es el más puro. Cuando se detiene la solidificación y se lleva a cabo un análisis químico global del sólido, la eficacia es ligeramente más baja debido al aumento de la concentración de líquido en el soluto. Esto explica bien los resultados experimentales observados tras la solidificación completa de un lingote de silicio (pero únicamente la capa solidificada a partir de la superficie superior del lingote).

20 Se aprecia que cuando se lleva a cabo la solidificación sin agitación del líquido (masa fundida), la parte inferior del lingote normalmente es más rica en impurezas que la parte superior. Una explicación para esto posiblemente se podría encontrar en la diferencia de densidades entre el líquido rico en impurezas (más frío) y el centro del lingote: la composición del líquido no es homogénea.

25 Cuando únicamente se solidifica parcialmente la masa fundida, se puede separar el líquido del sólido por medio de la creación de una abertura o fisura en la cubierta, por ejemplo, por medio de perforación de la cubierta del lingote (por ejemplo, por medio de lanza térmica, perforación mecánica u otros). Se puede obtener la abertura o fisura por medio de solidificación del silicio en un molde provisto de una salida que se puede cerrar en la parte inferior. Una vez que el líquido ha solidificado hasta el grado deseado, se abre la salida y se perfora la cubierta para extraer el líquido. Como se muestra en las realizaciones de las Figuras 1 a 3, también se puede obtener la abertura o fisura elevando la cubierta a partir del molde con un sistema de suspensión apropiado. Aunque la cubierta se encuentre en suspensión en el aire, se provoca que la parte inferior experimente fisuración por medio de perforación o inactivación con el fin de extraer el líquido. Se podría también solidificar completamente el lingote para posteriormente retirar las partes que sean de interés por vía química. El molde puede tener una forma rectangular o cilíndrica. También podría tener forma de campana inferior invertida o cualquier otra forma conocida por la persona experta en la técnica (véase las Figuras 1 a 3).

35 El sólido final de silicio contiene menos impurezas (es decir, está desprovisto de impurezas), mientras que el líquido en el centro del lingote está enriquecido en impurezas.

**Ejemplo:**

40 Los inventores quieren obtener la concentración de hierro en el sólido y líquido tras la solidificación de 70 % de la masa fundida de silicio (tiempo de solidificación: 4,5 horas). La cantidad de silicio líquido es de 5,0 mt y la composición del silicio líquido incluye 0,35 % de Fe.



$$k_{sol}^{Fe} = f(k_{eff}^{Fe}, f_s)$$

$$k_{sol}^{Fe} = 0,65$$

obtenido a partir de la Figura 5.

Teniendo en cuenta la distribución de masa los inventores obtienen:

$$k_{liq}^{Fe} = \frac{1 - k_{sol}^{Fe} \cdot f_s}{1 - f_s} = \frac{1 - 0,65 \cdot 0,70}{1 - 0,70}$$

$$k_{liq}^{Fe} = 1,82$$

5

Por tanto, tras el tratamiento, los inventores obtienen:

⇒ 3,5 mt de silicio sólido a 0,23 % de Fe

⇒ 1,5 mt de silicio líquido a 0,64 % de Fe

### 1.3. Minimizar la formación dendrítica

10 Durante la solidificación, las dendritas retienen el líquido rico en impurezas procedente de una capa de difusión en la interfaz sólido/líquido.

Para minimizar la presencia de dendritas, se puede favorecer un frente de solidificación planar. Una determinada cantidad de soluto puede quedar retenida con solidificación planar, pero esta cantidad está lejos de quedar retenida durante la solidificación dendrítica. Se puede favorecer una solidificación direccional planar permitiendo que el calor escape de la superficie individual del lingote.

15

Además, para homogeneizar el líquido rico en impurezas y romper la capa de difusión en la interfaz sólido/líquido, preferentemente debería agitarse el líquido.

## 2. SOLIDIFICACIÓN DIRECCIONAL POLICRISTALINA CON AGITACIÓN

20

Con el fin de obtener solidificación unidireccional sustancialmente policristalina, se pueden aislar las paredes del molde (como se muestra en las Figuras 1 a 3), mientras que la parte superior puede estar abierta para permitir la emisión de calor desde la misma (se puede ralentizar la solidificación de la masa fundida por medio de un aislamiento ligero o se puede acelerar por medio de una ducha de agua). Por consiguiente, la solidificación a lo largo de las paredes y la parte inferior debería ser despreciable en comparación con la que tiene lugar a lo largo de la parte superior del lingote (el calentamiento del aislamiento resulta recomendable con el fin de minimizar el espesor de la capa fina de silicio solidificada sobre las paredes del molde).

25

La presente invención implica el uso de un agitador electromagnético. Los agitadores electromagnéticos se conocen para agitar el metal en masa fundida. Por ejemplo, se usan para agitar aluminio a medida que se produce la fusión de éste en un horno. El agitador electromagnético usa el principio de un motor lineal y difiere de los tipos mecánico y descompresión convencionales en que es un agitador que no experimenta contacto, en el cual ninguna parte toca el metal fundido (véase la Figura 6).

30

Como se muestra en la Figura 6, una bobina instalada en la parte inferior del molde genera un campo magnético móvil (H) cuando se aplica un voltaje AC de 3 fases a esta bobina (inductor). Se genera fuerza de energía eléctrica en el metal fundido debido a la acción del campo magnético (flujo magnético) y se provoca el flujo de la corriente de inducción (I). Posteriormente, esta corriente actúa con el campo magnético del inductor para inducir la fuerza electromagnética (F) en el metal fundido. A medida que ésta se mueve en la dirección del campo magnético móvil, el metal fundido también se mueve. En otras palabras, se aplica una acción de agitación. Además, a medida que este impulso tiene componentes en la dirección horizontal y en la dirección vertical, el metal fundido fluye diagonalmente hacia arriba, dando como resultado una temperatura uniforme y una composición química en las capas tanto superior como inferior del metal fundido.

35

40

### 2.3. Cálculos preliminares

Se fija la velocidad de la interfaz de solidificación por medio de la velocidad de pérdida de calor. Para una superficie sin aislamiento (la parte superior del lingote) el espesor del silicio sólido y la velocidad de solidificación al aire ambiente (a partir del experimento):

$$E = 134 \frac{mm}{\sqrt{hr}} \cdot \sqrt{t}$$

$$v = \frac{dE}{dt} = 67 \frac{mm}{\sqrt{hr}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}}$$

5

en las que  $E$  es el espesor de la capa sólida superior del lingote,  $v$  es la velocidad de solidificación en la interfaz y  $t$  es el tiempo total de solidificación.

### 2.4. Experimentos

#### 2.4.1. Experimento N° 1: Solidificación sin agitación (experimento de control)

##### 10 2.4.1.1. Muestra de lingote

Se llevó a cabo un experimento de control: solidificación unidireccional en un molde aislado sin agitación electromagnética de la masa fundida durante la solidificación.

15 Se tomó una muestra desde el centro del lingote, de acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura 7, se analizó y los resultados se muestran en la Tabla 2 siguiente. Las Figuras 8A a 8H muestran una representación gráfica de la distribución de impurezas elementales del lingote como función de la posición del lingote de varios elementos.

Tabla 2

	Liq.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Al	0,3028	0,1689	0,1641	0,1290	0,1397	0,1476	0,1295	0,3336	0,5828	0,1969	0,2420	0,4253	0,5233	0,4394	0,2552	0,2826	0,2858	0,4562	1,6030
As	0,0050	0,0030	0,0029	0,0025	0,0024	0,0029	0,0028	0,0038	0,0044	0,0037	0,0046	0,0078	0,0097	0,0084	0,0047	0,0044	0,0053	0,0174	0,0299
Ba	0,0011	0,0005	0,0005	0,0003	0,0005	0,0005	0,0003	0,0031	0,0084	0,0005	0,0006	0,0010	0,0012	0,0011	0,0006	0,0012	0,0013	0,0023	0,0089
Bi	0,0002	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0003	0,0004	0,0006	0,0009	0,0009	0,0005	0,0004	0,0005	0,0016	0,0025
Ca	0,0742	0,0313	0,0321	0,0211	0,0317	0,0299	0,0187	0,2393	0,6633	0,0258	0,0314	0,0550	0,0672	0,0572	0,0334	0,0893	0,0882	0,1806	0,4187
Cd	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
Co	0,0007	0,0006	0,0006	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0008	0,0006	0,0007	0,0012	0,0012	0,0010	0,0008	0,0007	0,0008	0,0021	0,0032
Cr	0,0037	0,0025	0,0022	0,0023	0,0018	0,0020	0,0020	0,0026	0,0030	0,0027	0,0034	0,0057	0,0070	0,0059	0,0035	0,0033	0,0040	0,0131	0,0209
Cu	0,0043	0,0027	0,0025	0,0020	0,0021	0,0023	0,0021	0,0031	0,0034	0,0032	0,0040	0,0071	0,0088	0,0074	0,0042	0,0038	0,0046	0,0165	0,0278
Fe	1,3665	0,8744	0,8224	0,6788	0,6707	0,7498	0,6853	0,9783	1,0696	1,0273	1,2536	2,1771	2,7017	2,2976	1,3181	1,2426	1,5025	5,1867	8,5841
La	0,0033	0,0021	0,0020	0,0017	0,0017	0,0019	0,0017	0,0026	0,0034	0,0025	0,0029	0,0050	0,0061	0,0052	0,0038	0,0030	0,0036	0,0123	0,0190
Mg	0,0010	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,0004	0,0012	0,0026	0,0007	0,0008	0,0014	0,0015	0,0014	0,0008	0,0009	0,0012	0,0063	0,0170
Mn	0,0238	0,0174	0,0141	0,0117	0,0116	0,0136	0,0118	0,0168	0,0197	0,0181	0,0232	0,0386	0,0483	0,0405	0,0236	0,0226	0,0264	0,0930	0,1550
Mo	0,0012	0,0015	0,0020	0,0005	0,0009	0,0015	0,0013	0,0010	0,0019	0,0010	0,0010	0,0013	0,0012	0,0012	0,0011	0,0010	0,0005	0,0022	0,0029
Na	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0015
Ni	0,0024	0,0015	0,0015	0,0015	0,0012	0,0013	0,0012	0,0016	0,0019	0,0018	0,0022	0,0037	0,0046	0,0038	0,0023	0,0021	0,0025	0,0093	0,0145
P	0,0047	0,0034	0,0039	0,0038	0,0033	0,0032	0,0032	0,0039	0,0045	0,0049	0,0061	0,0082	0,0084	0,0078	0,0053	0,0046	0,0047	0,0077	0,0121
Pb	0,0007	0,0004	0,0003	0,0005	0,0006	0,0002	0,0004	0,0004	0,0006	0,0004	0,0002	0,0005	0,0005	0,0004	0,0004	0,0003	0,0005	0,0009	0,0014
Sb	0,0028	0,0018	0,0015	0,0012	0,0014	0,0014	0,0013	0,0029	0,0042	0,0021	0,0023	0,0042	0,0050	0,0043	0,0027	0,0024	0,0029	0,0064	0,0148
Sc	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0005	0,0009
Sn	0,0006	0,0001	0,0005	0,0008	0,0002	0,0001	0,0006	0,0003	0,0007	0,0004	0,0005	0,0001	0,0006	0,0009	0,0004	0,0001	0,0005	0,0008	0,0004
Sr	0,0008	0,0003	0,0003	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0027	0,0078	0,0002	0,0003	0,0006	0,0007	0,0006	0,0003	0,0009	0,0010	0,0020	0,0049
Ti	0,0893	0,0554	0,0536	0,0432	0,0433	0,0482	0,0440	0,0627	0,0695	0,0663	0,0811	0,1435	0,1762	0,1493	0,0848	0,0797	0,0997	0,3386	0,5625
V	0,0018	0,0011	0,0011	0,0009	0,0009	0,0010	0,0009	0,0013	0,0015	0,0013	0,0016	0,0028	0,0035	0,0029	0,0017	0,0016	0,0020	0,0078	0,0126
Zn	0,0006	0,0004	0,0004	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0008	0,0005	0,0005	0,0004	0,0008	0,0010	0,0009	0,0005	0,0005	0,0006	0,0016	0,0031
Zr	0,0177	0,0112	0,0108	0,0089	0,0088	0,0098	0,0090	0,0125	0,0136	0,0133	0,0162	0,0279	0,0341	0,0289	0,0168	0,0159	0,0197	0,0648	0,0987
B	0,0039	0,0036	0,0036	0,0036	0,0036	0,0035	0,0036	0,0038	0,0041	0,0042	0,0045	0,0048	0,0050	0,0047	0,0044	0,0045	0,0044	0,0031	0,0024

**2.4.1.2. Resultados del Análisis**

Una muestra de silicio en la superficie del lingote da lugar a la siguiente información:

$$k_{eff} = (1 - R) \cdot k_{th} + R$$

$$\frac{0,68 \% \text{ Fe}}{1,37 \% \text{ Fe}} = (1-R) \cdot 0,0000064 + R$$

de forma que R = 0,50.

- 5 La eficacia de purificación debería ser:

$$[\text{Fe}]_{\text{sólido}} = (1-0,50) \cdot 0,0000064 \cdot [\text{Fe}]_{\text{líquido}} + 0,50 \cdot [\text{Fe}]_{\text{líquido}} = 0,50 \cdot [\text{Fe}]_{\text{líquido}}$$

$$[\text{P}]_{\text{sólido}} = (1-0,50) \cdot 0,35 \cdot [\text{P}]_{\text{líquido}} + 0,50 \cdot [\text{P}]_{\text{líquido}} = 0,68 \cdot [\text{P}]_{\text{líquido}}$$

$$[\text{B}]_{\text{sólido}} = (1-0,50) \cdot 0,80 \cdot [\text{B}]_{\text{líquido}} + 0,50 \cdot [\text{B}]_{\text{líquido}} = 0,90 \cdot [\text{B}]_{\text{líquido}}$$

10

Tabla 3

Elemento	k <sub>eff</sub> teórico	k <sub>eff</sub> experimental
<i>Al</i>	0,50	0,46
<i>Ca</i>	0,50	0,43
<i>Co</i>	0,50	0,43
<i>Cr</i>	0,50	0,71
<i>Cu</i>	0,50	0,49
<i>Fe</i>	0,50	0,49
<i>Mg</i>	0,50	0,49
<i>Mn</i>	0,50	0,49
<i>Mo</i>	0,50	0,75
<i>Ni</i>	0,50	0,50
<i>P</i>	0,68	0,70
<i>Ti</i>	0,50	0,48
<i>V</i>	0,50	0,50
<i>Zr</i>	0,50	0,50
<i>B</i>	0,90	0,92

Los resultados experimentales muestran que aproximadamente 50 % de la mayoría de los elementos se puede retirar de la parte superior del lingote de silicio. Este tipo de solidificación también puede retirar aproximadamente 30 % de fósforo y aproximadamente 10 % de boro de la parte superior del lingote de silicio.

- 15 Como se observa en los gráficos de las Figuras 8A a 8H, el silicio líquido rico en impurezas más frío que es más denso se acumula en la parte inferior del líquido que se encuentra en el centro del lingote, donde puede quedar retenido por la formación de dendritas en la parte inferior del lingote.

**2.4.2. Experimento N° 2: Solidificación con agitación electromagnética**

Se llevó a cabo un experimento: solidificación unidireccional en un molde aislado con agitación electromagnética de la masa fundida durante la solidificación.

**2.4.2.1. Muestra de lingote**

- 5 Se tomó una muestra del centro del lingote, de acuerdo con el diagrama que se muestra en la Figura 9, se analizó y los resultados se muestran en la Tabla 4 siguiente. Las Figuras 10A a 10H muestran una representación gráfica de la distribución elemental de impurezas del lingote como función de la posición del lingote de varios elementos.

Tabla 4

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
<i>Al</i>	0,184	0,0849	0,0185	0,0007	0,0070	0,0194	0,0202	0,0366	0,0613	0,0942	0,1592	0,2481	0,4626	0,7623	0,7187	0,2259	0,0132	0,0011	0,0124	0,0357
<i>As</i>	0,0011	0,0006	0,0003	0,0006	0,0001	0,0005	0,0007	0,0003	0,0011	0,0011	0,0020	0,0027	0,0047	0,0077	0,0068	0,0027	0,0003	0,0002	0,0003	0,0006
<i>Ba</i>	0,0001	0,0009	0,0004	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
<i>Bi</i>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0002	0,0001	0,0003	0,0003	0,0004	0,0007	0,0008	0,0004	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
<i>Ca</i>	0,0072	0,0557	0,0150	0,0008	0,0009	0,0012	0,0031	0,0015	0,0028	0,0031	0,0041	0,0057	0,0100	0,0154	0,0144	0,0054	0,0012	0,0006	0,0078	0,0104
<i>Cd</i>	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001
<i>Co</i>	0,0005	0,0008	0,0007	0,0007	0,0006	0,0007	0,0007	0,0007	0,0008	0,0008	0,0009	0,0010	0,0013	0,0018	0,0017	0,0010	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007
<i>Cr</i>	0,0014	0,0004	0,0001	0,0002	0,0002	0,0004	0,0005	0,0006	0,0010	0,0014	0,0025	0,0032	0,0058	0,0091	0,0087	0,0030	0,0003	0,0001	0,0002	0,0006
<i>Cu</i>	0,0017	0,0018	0,0014	0,0014	0,0015	0,0017	0,0017	0,0019	0,0023	0,0028	0,0042	0,0052	0,0084	0,0131	0,0125	0,0048	0,0016	0,0014	0,0014	0,0018
<i>Fe</i>	0,3053	0,0834	0,0051	0,0038	0,0269	0,0704	0,0805	0,1141	0,1874	0,2817	0,5029	0,6844	1,2379	2,0215	1,9060	0,6252	0,0421	0,0079	0,0192	0,1057
<i>La</i>	0,0007	0,0008	0,0004	0,0004	0,0005	0,0006	0,0006	0,0007	0,0008	0,0010	0,0016	0,0020	0,0031	0,0047	0,0044	0,0018	0,0005	0,0004	0,0005	0,0007
<i>Mg</i>	0,0004	0,0006	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0003	0,0005	0,0007	0,0014	0,0023	0,0022	0,0007	0,0001	0,0000	0,0001	0,0004
<i>Mn</i>	0,0083	0,0038	0,0013	0,0013	0,0019	0,0028	0,0048	0,0040	0,0061	0,0091	0,0149	0,0203	0,0366	0,0602	0,0566	0,0194	0,0029	0,0019	0,0019	0,0041
<i>Mo</i>	0,0001	0,0018	0,0009	0,0004	0,0004	0,0010	0,0004	0,0008	0,0009	0,0010	0,0016	0,0017	0,0018	0,0033	0,0025	0,0012	0,0003	0,0001	0,0001	0,0001
<i>Na</i>	0,0000	0,0009	0,0009	0,0009	0,0011	0,0009	0,0010	0,0008	0,0009	0,0008	0,0008	0,0007	0,0005	0,0007	0,0005	0,0008	0,0011	0,0010	0,0024	0,0017
<i>Ni</i>	0,0021	0,0004	0,0000	0,0001	0,0002	0,0004	0,0004	0,0007	0,0011	0,0019	0,0033	0,0047	0,0088	0,0142	0,0135	0,0042	0,0002	0,0001	0,0001	0,0005
<i>P</i>	0,0023	0,0012	0,0007	0,0009	0,0011	0,0020	0,0013	0,0017	0,0024	0,0038	0,0043	0,0059	0,0072	0,0113	0,0103	0,0047	0,0020	0,0012	0,0008	0,0012
<i>Pb</i>	0,0001	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	0,0001	0,0003	0,0001	0,0006	0,0005	0,0000	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
<i>Sb</i>	0,0008	0,0006	0,0003	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0008	0,0010	0,0017	0,0020	0,0039	0,0059	0,0054	0,0020	0,0003	0,0001	0,0001	0,0005
<i>Sc</i>	0,0001	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0006	0,0006	0,0008	0,0008	0,0006	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005
<i>Sn</i>	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
<i>Sr</i>	0,0000	0,0004	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001
<i>Ti</i>	0,0409	0,0083	0,0004	0,0003	0,0033	0,0093	0,0086	0,0172	0,0252	0,0378	0,0695	0,0956	0,1726	0,2838	0,2686	0,0849	0,0047	0,0003	0,0020	0,0119
<i>V</i>	0,0026	0,0006	0,0000	0,0000	0,0002	0,0006	0,0006	0,0010	0,0016	0,0024	0,0044	0,0058	0,0106	0,0171	0,0164	0,0053	0,0003	0,0000	0,0001	0,0007
<i>Zn</i>	0,0007	0,0004	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	0,0006	0,0008	0,0012	0,0017	0,0030	0,0049	0,0046	0,0016	0,0003	0,0001	0,0002	0,0003
<i>Zr</i>	0,0061	0,0013	0,0001	0,0000	0,0005	0,0015	0,0014	0,0024	0,0039	0,0058	0,0105	0,0141	0,0251	0,0399	0,0379	0,0127	0,0007	0,0000	0,0003	0,0021
<i>B</i>	0,0057	0,0048	0,0043	0,0044	0,0048	0,0053	0,0052	0,0058	0,0063	0,0067	0,0071	0,0078	0,0089	0,0104	0,0098	0,0077	0,0056	0,0046	0,0043	0,0045

**2.4.2.2 Resultados del Análisis**

Una muestra de silicio en la superficie del lingote da lugar a la siguiente información:

$$k_{eff} = (1 - R) \cdot k_{th} + R$$

$$\frac{0,0051 \% \text{ Fe}}{0,305 \% \text{ Fe}} = (1-R) \cdot 0,0000064 + R$$

de forma que  $R = 0,017 \approx 0,02$ .

5 En teoría, la eficacia de purificación es:

$$[\text{Fe}]_{\text{sólido}} = (1-0,02) \cdot 0,0000064 \cdot [\text{Fe}]_{\text{líquido}} + 0,02 \cdot [\text{Fe}]_{\text{líquido}} = 0,02 \cdot [\text{Fe}]_{\text{líquido}}$$

$$[\text{P}]_{\text{sólido}} = (1-0,02) \cdot 0,35 \cdot [\text{P}]_{\text{líquido}} + 0,02 \cdot [\text{P}]_{\text{líquido}} = 0,36 \cdot [\text{P}]_{\text{líquido}}$$

$$[\text{B}]_{\text{sólido}} = (1-0,02) \cdot 0,80 \cdot [\text{B}]_{\text{líquido}} + 0,02 \cdot [\text{B}]_{\text{líquido}} = 0,80 \cdot [\text{B}]_{\text{líquido}}$$

10

Tabla 5

Elemento	$k_{eff}$ teórico	$k_{eff}$ experimental
<i>Al</i>	0,02	0,01
<i>Ca</i>	0,02	0,18
<i>Co</i>	0,02	---
<i>Cr</i>	0,02	0,07
<i>Cu</i>	0,02	---
<i>Fe</i>	0,02	0,02
<i>Mg</i>	0,02	---
<i>Mn</i>	0,02	0,16
<i>Mo</i>	0,02	---
<i>Ni</i>	0,02	0,05
<i>P</i>	0,36	0,39
<i>Ti</i>	0,02	0,01
<i>V</i>	0,02	---
<i>Zr</i>	0,02	---
<i>B</i>	0,80	0,79

Los resultados experimentales muestran que cabe esperar la obtención de una capa muy pura (aproximadamente espesor de 30 cm en la superficie superior del lingote) tras la solidificación parcial de la masa fundida de silicio. Esto debería corresponder a un tiempo de solidificación de aproximadamente 4,5 horas con enfriamiento al aire en la parte superior abierta del lingote.

15

Los experimentos llevados a cabo mostraron que el lingote obtenido con agitación de la masa fundida durante la solidificación de la masa fundida desarrolló muchas más fisuras que el lingote obtenido sin agitación de la masa fundida durante la solidificación de la masa fundida. Cada fisura puede conducir a una pequeña cantidad de contaminación provocada por la intrusión de metal impuro en la zona "purificada". No obstante, la formación de

fisuras debería atenuarse por medio de una solidificación que no sea completa de la masa fundida.

Se obtiene un líquido más ventajoso con agitación electromagnética (es decir, agitación electromagnética) de la masa fundida durante la solidificación de la misma.

- 5 De acuerdo con los resultados obtenidos, el presente procedimiento es capaz de retirar más de 50 % de fósforo y convierte al método en muy interesante para la producción de silicio de calidad solar a partir de silicio de calidad metalúrgica.

La velocidad de solidificación puede variar entre  $10^{-6}$  m/s y  $10^{-4}$  m/s. Se pueden lograr velocidades elevadas de solidificación con el presente método en comparación con otros métodos de cristalización. Esto proporciona una solución rentable para la producción en masa de silicio de alta pureza.

- 10 La capa externa (primera capa fina de silicio) del lingote se congela de forma rápida, liberando calor en exceso. Posteriormente, la temperatura de silicio líquido disminuye hasta aproximadamente 1410 °C. En este instante, los inventores obtienen los valores mínimos de solubilidad para carbono y oxígeno.

- 15 Los resultados analíticos del centro líquido del lingote confirman un contenido de carbono menor que 60 ppm en peso y un contenido de oxígeno menor que 20 ppm en peso. El análisis realizado por medio de un laboratorio externo confirmó un contenido de carbono menor que 20 ppm en peso y un contenido de oxígeno menor que 20 ppm en peso. De manera ventajosa, los inventores disponen ahora de un nuevo proceso que produce una calidad de silicio con bajo contenido en carbono y bajo contenido en oxígeno.

20



**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un proceso para purificar silicio de calidad metalúrgica de baja pureza, que contiene al menos uno de los siguientes contaminantes Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Fe, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Zr y B, y obtener un silicio policristalino sólido de alta pureza, comprendiendo dicho proceso las etapas de:
- (a) introducir una masa fundida de silicio de calidad metalúrgica de baja pureza en un molde, presentando dicho molde una pared inferior aislada, paredes laterales aisladas y una parte superior abierta;
- (b) solidificar la masa fundida por medio de solidificación unidireccional a partir de la parte superior abierta hacia dicha pared inferior aislada de dicho molde, mientras se agita la masa fundida de forma electromagnética;
- 10 (c) controlar la velocidad de dicha solidificación unidireccional;
- (d) detener dicha solidificación unidireccional cuando se haya solidificado parcialmente la masa fundida para producir un lingote que tiene una cubierta exterior que comprende silicio policristalino sólido de alta pureza y un centro que comprende un silicio líquido enriquecido con impurezas; y
- 15 (e) crear una abertura en dicha cubierta exterior del lingote para descargar dicho silicio líquido enriquecido en impurezas y dejar la cubierta exterior que comprende dicho silicio policristalino sólido de alta pureza, obteniéndose de este modo dicho silicio policristalino sólido de alta pureza.
- 2.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha pared inferior aislada y dichas paredes laterales aisladas se calientan para minimizar la formación de una capa fina de silicio sobre dicha pared inferior aislada y dichas paredes laterales aisladas de dicho molde.
- 20 3.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha velocidad de solidificación unidireccional se controla por medio de aislamiento de dicha pared inferior aislada y dichas paredes laterales aisladas.
- 4.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha velocidad de solidificación unidireccional se controla por medio de la regulación de la velocidad de extracción de calor a partir de dicha masa fundida en dicha parte superior abierta de dicho molde.
- 25 5.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicho control de la velocidad de extracción de calor comprende colocar un medio de enfriamiento en contacto con una superficie libre de la masa fundida en dicha parte superior abierta de dicho molde.
- 6.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que dicho medio de enfriamiento es agua o aire.
- 30 7.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha velocidad de solidificación unidireccional se determina para minimizar la formación de dendritas.
- 8.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha velocidad de solidificación unidireccional es menor que  $1 \times 10^{-4}$  m/s.
- 9.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicha velocidad de solidificación unidireccional está comprendida entre  $1 \times 10^{-4}$  m/s y  $5 \times 10^{-6}$  m/s.
- 35 10.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha detención de la solidificación unidireccional se lleva a cabo cuando 40 a 80 % de la masa fundida se ha solidificado.
- 11.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha creación de una abertura en dicha cubierta exterior de dicho lingote de la etapa (e) comprende perforar dicha cubierta exterior de dicho lingote con un medio mecánico o una lanza térmica.
- 40 12.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha creación de una abertura en dicha cubierta exterior de dicho lingote de la etapa (a) se consigue a través de una tapa que se abre en dicho molde.
- 13.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho proceso además comprende una etapa adicional antes de la etapa (e) de retirada de dicho lingote de dicho molde.
- 45 14.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho proceso además comprende una etapa adicional (f) de fusión de dicho silicio policristalino sólido de alta pureza y repetición de las etapas (b) a (e).
15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la parte superior de dicho silicio policristalino sólido de alta pureza contiene al menos 90 % menos de contaminantes metálicos de Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, Zn y Zr que el silicio de calidad metalúrgica de baja pureza.
- 16.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho silicio policristalino de alta pureza contiene

aproximadamente al menos 45 % menos de fósforo y aproximadamente al menos 10 % menos de boro que el silicio de calidad metalúrgica de baja pureza.

17.- Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho silicio líquido enriquecido en impurezas contiene menos de 60 ppm de carbono y menos de 20 ppm de oxígeno y es un silicio de calidad de bajo contenido en carbono y bajo contenido en oxígeno.

5

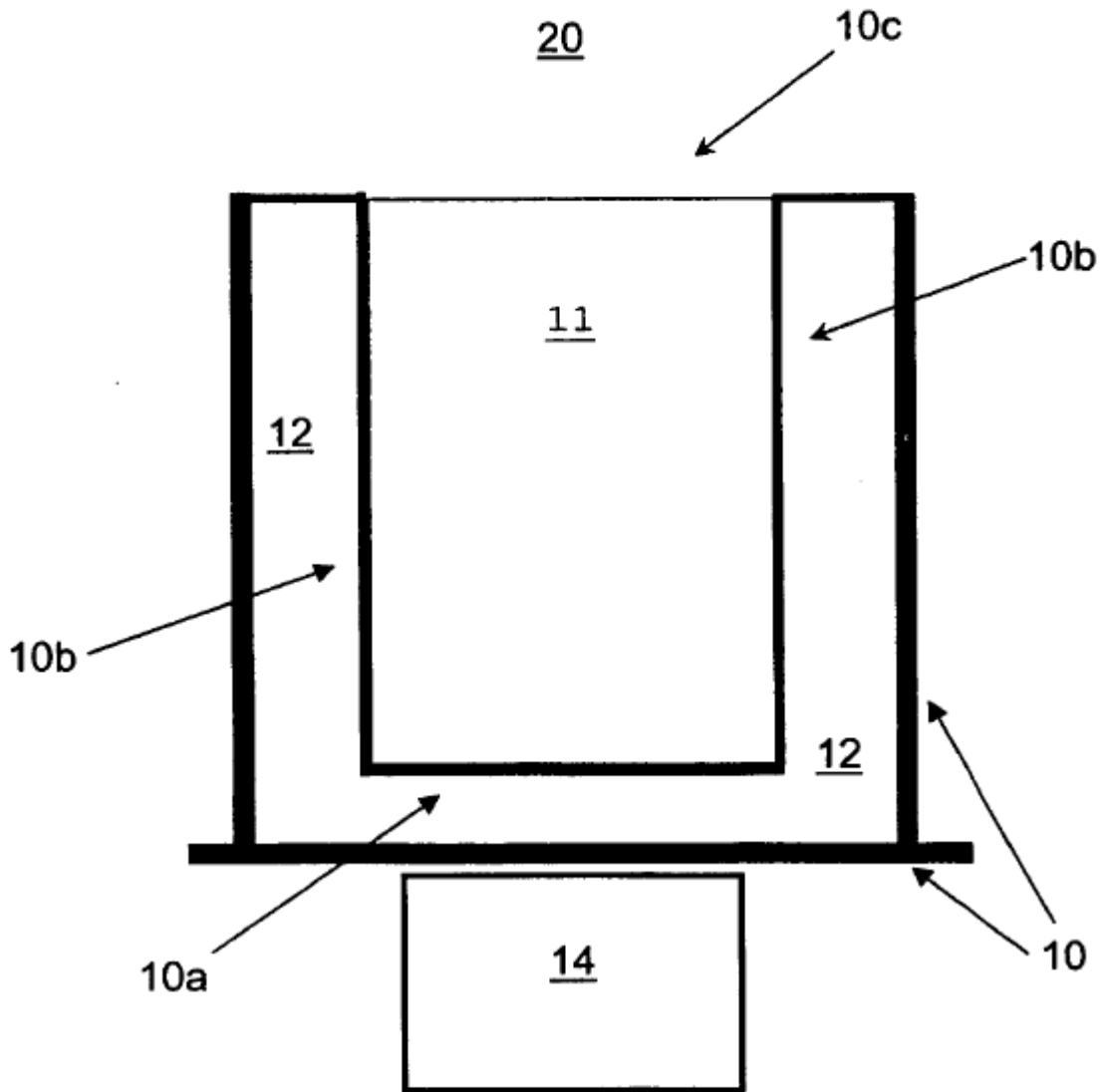


FIG.1A

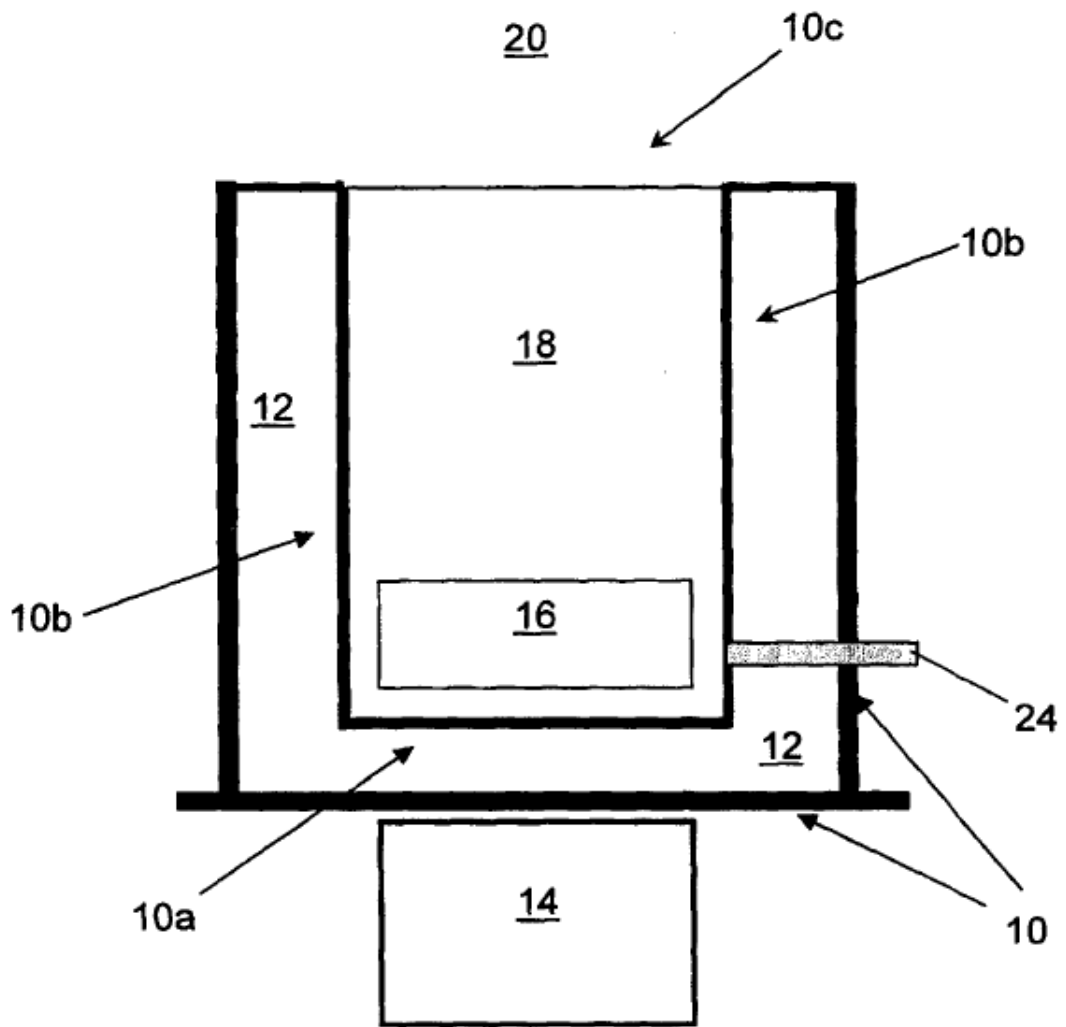


FIG.1B

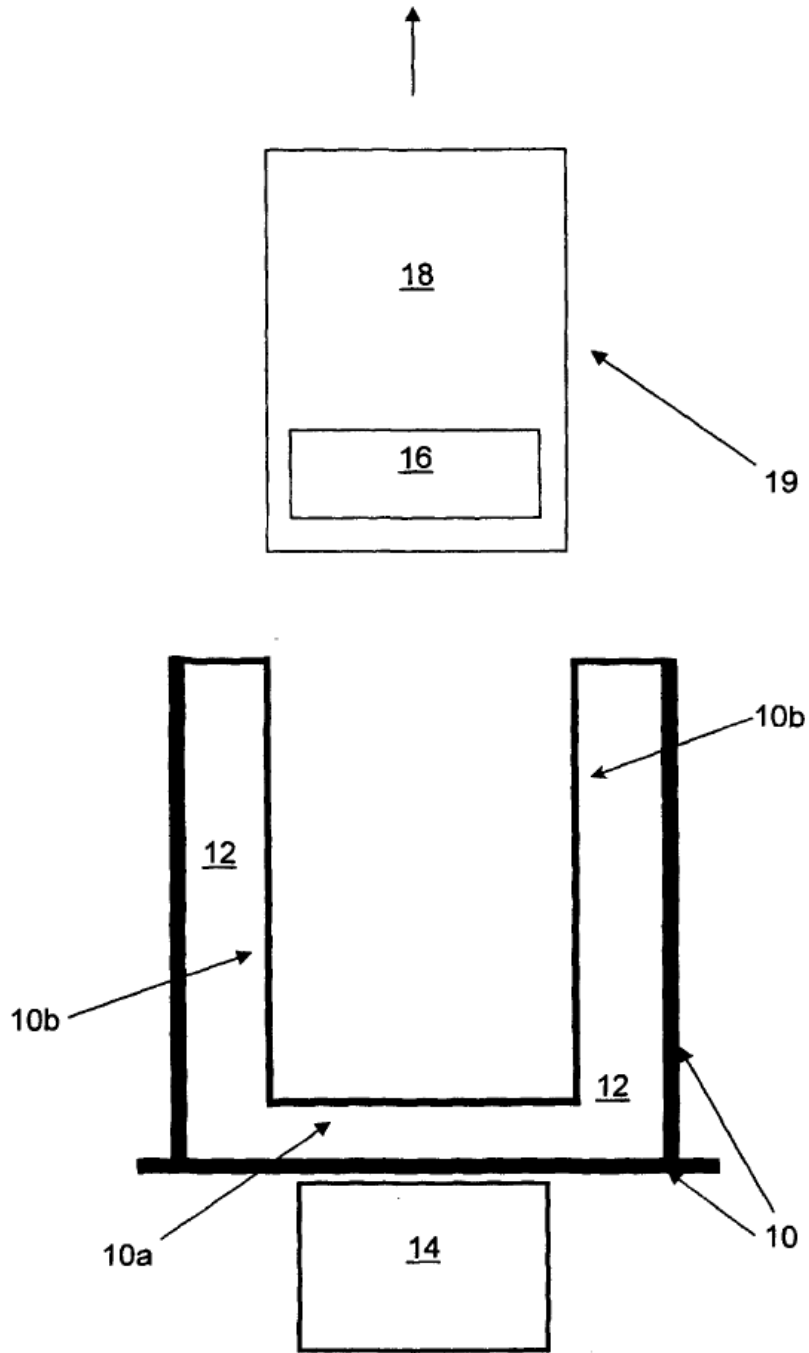


FIG. 2

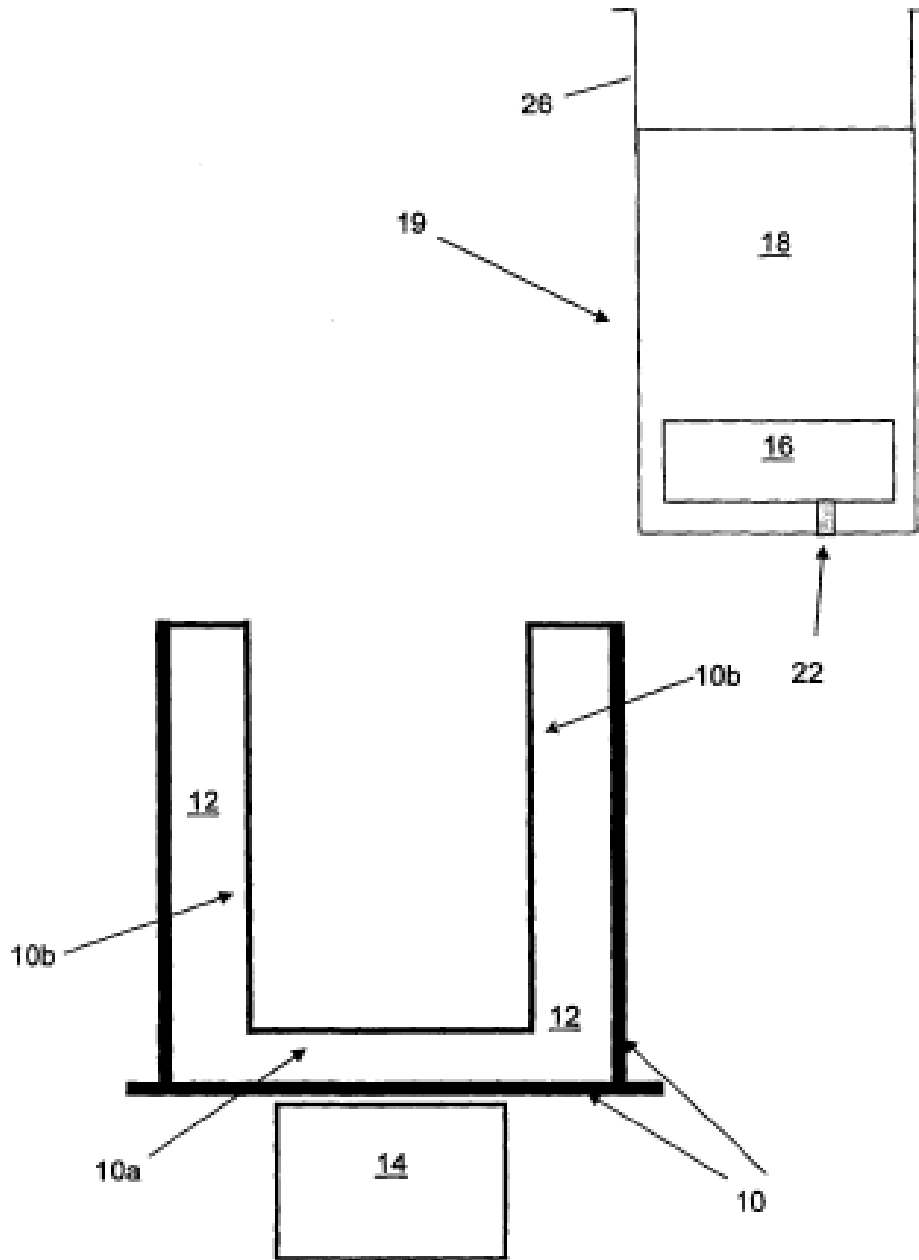


FIG. 3

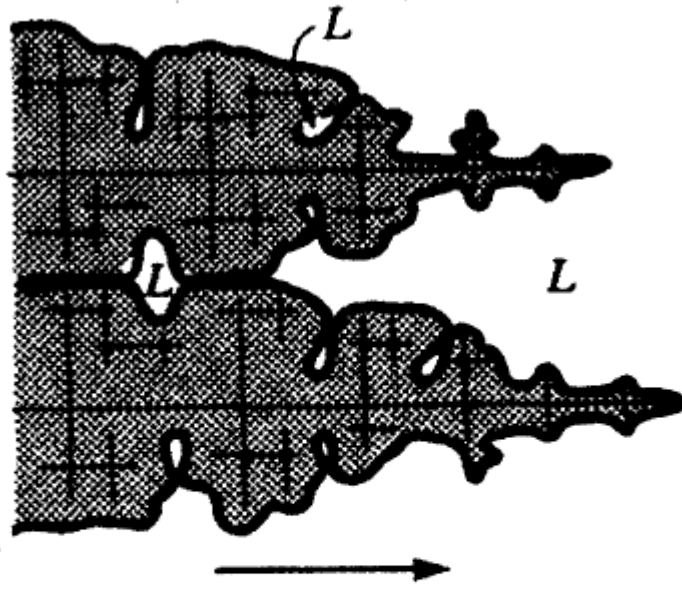


FIG. 4

**Ecuación de Scheil**  
**Purificación por medio de Cristalización**

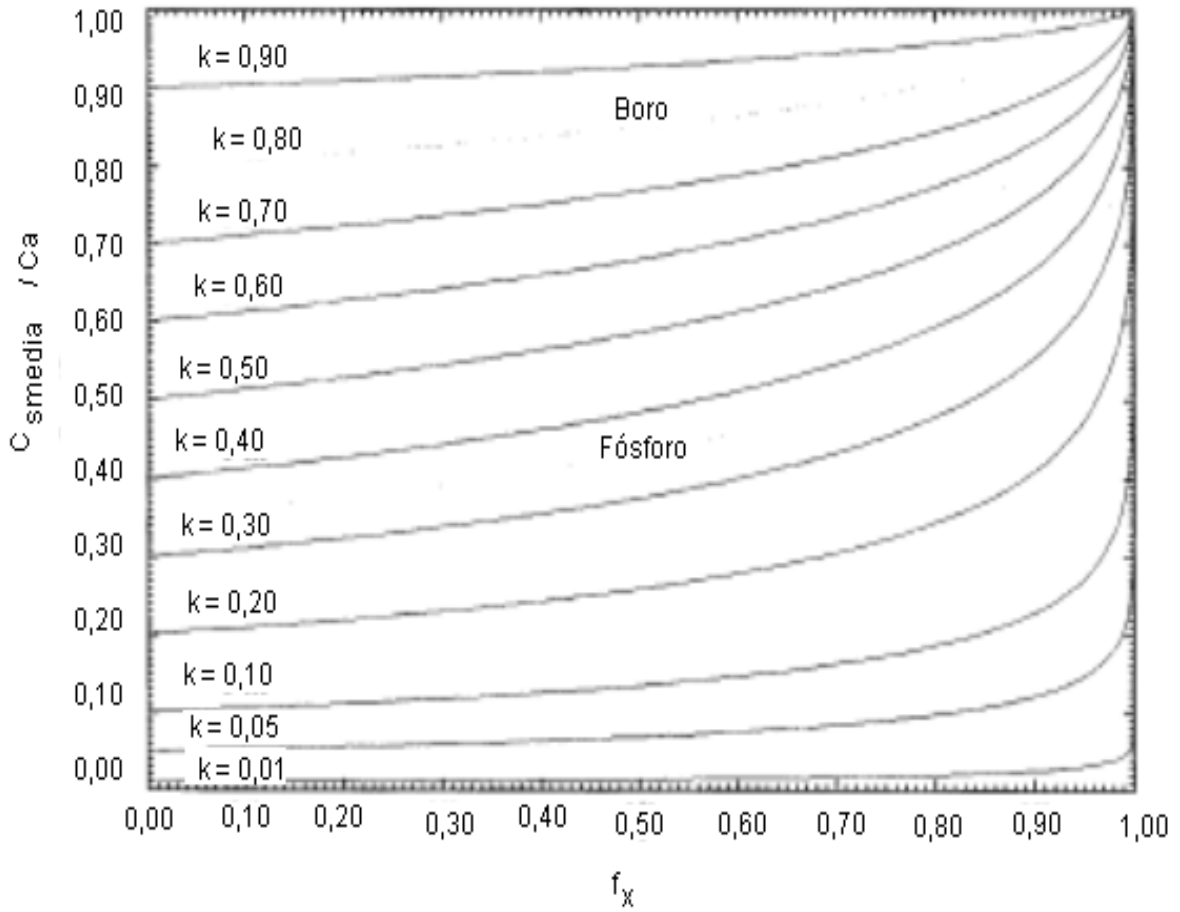


FIG. 5



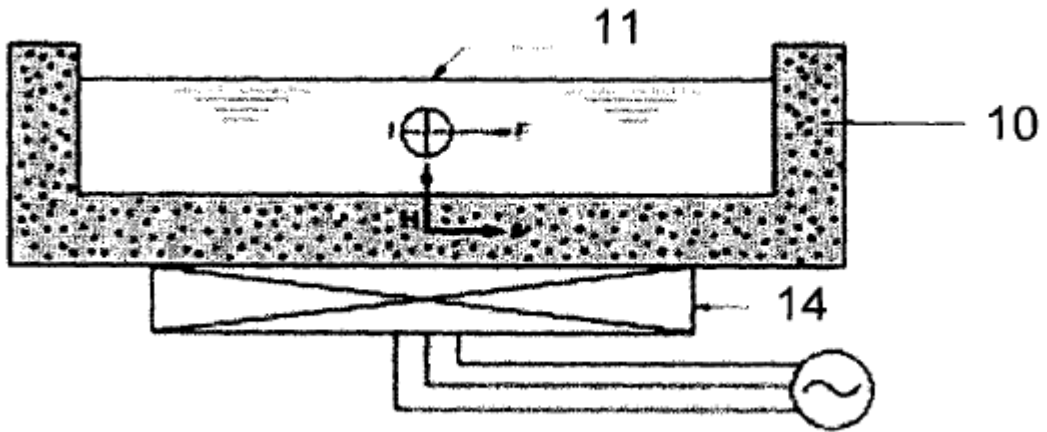


FIG. 6

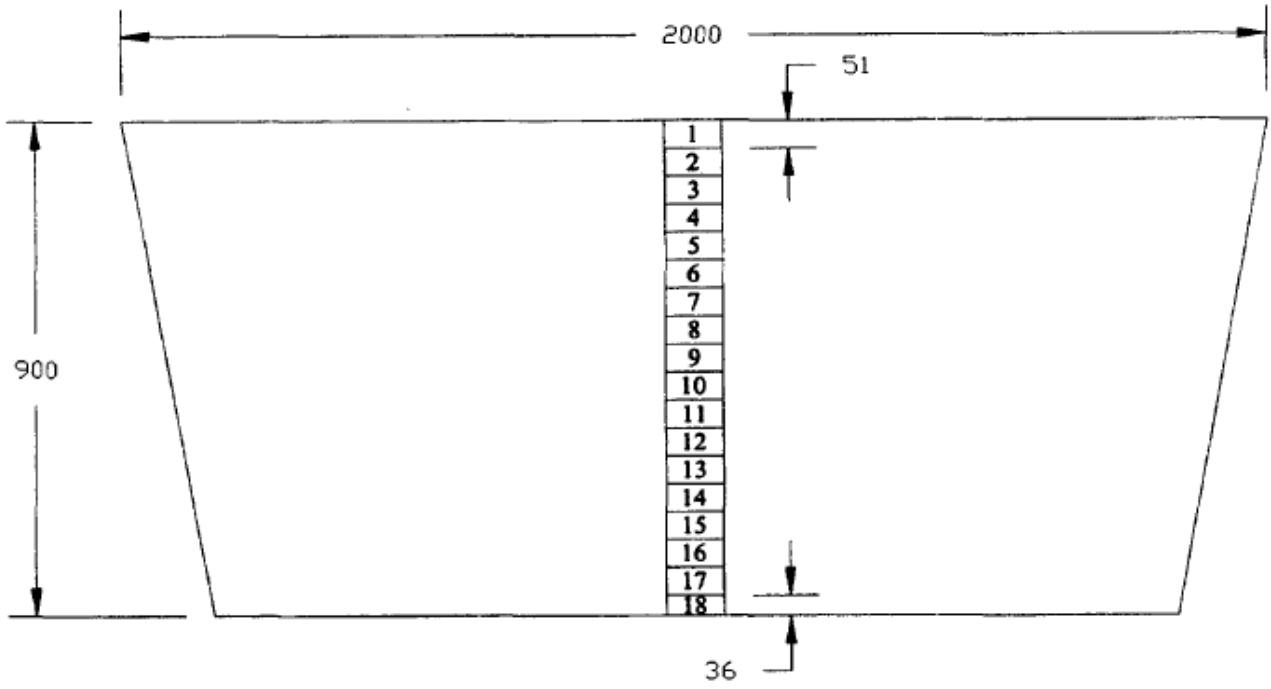


FIG. 7

Distribución de Aluminio

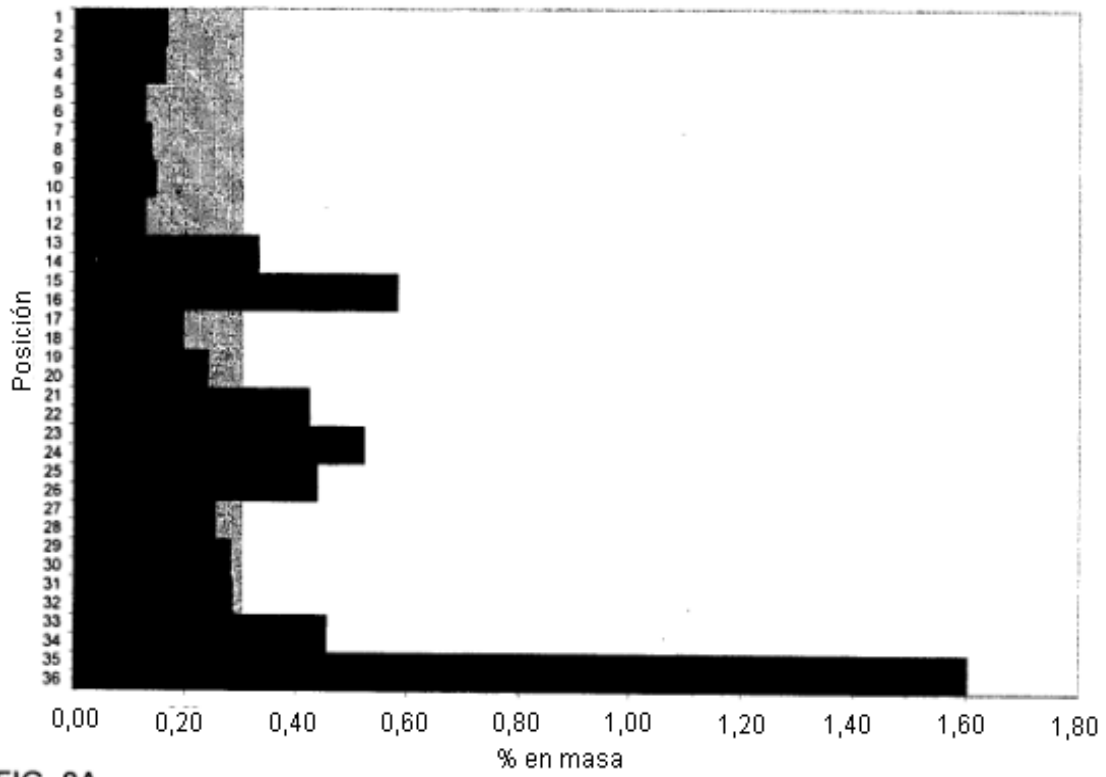


FIG. 8A

Distribución de Calcio

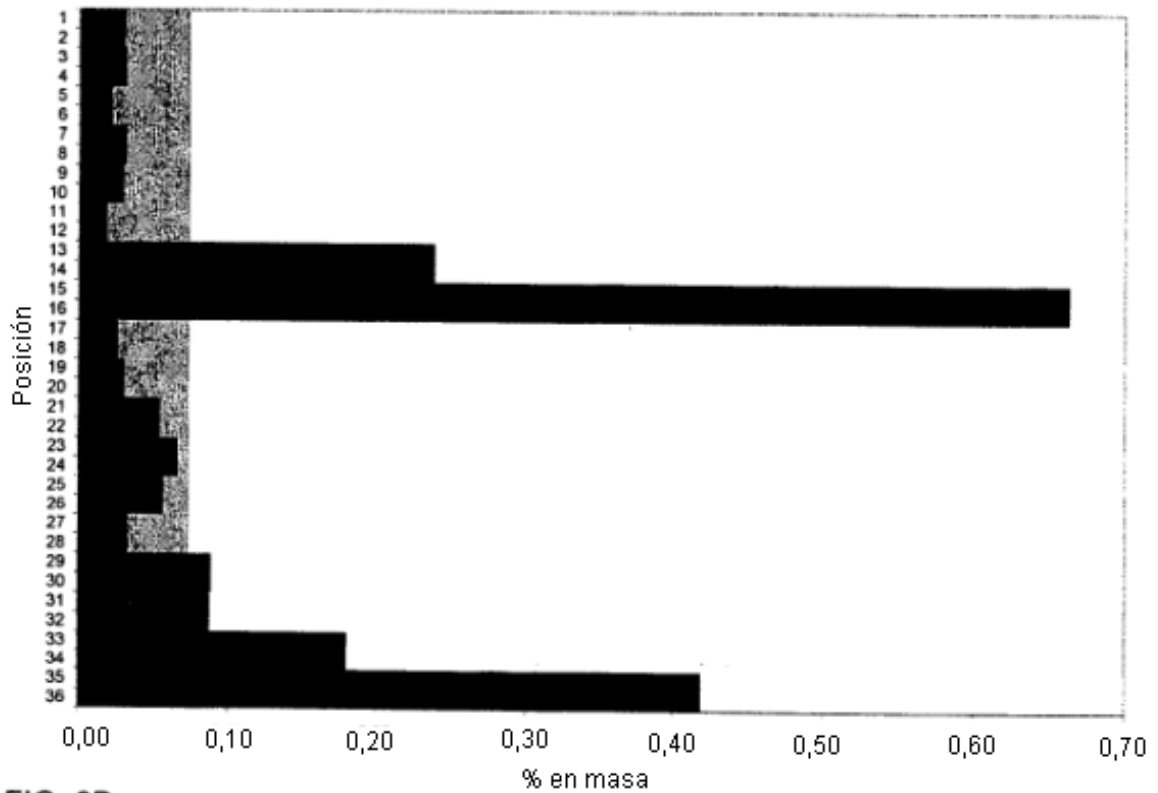
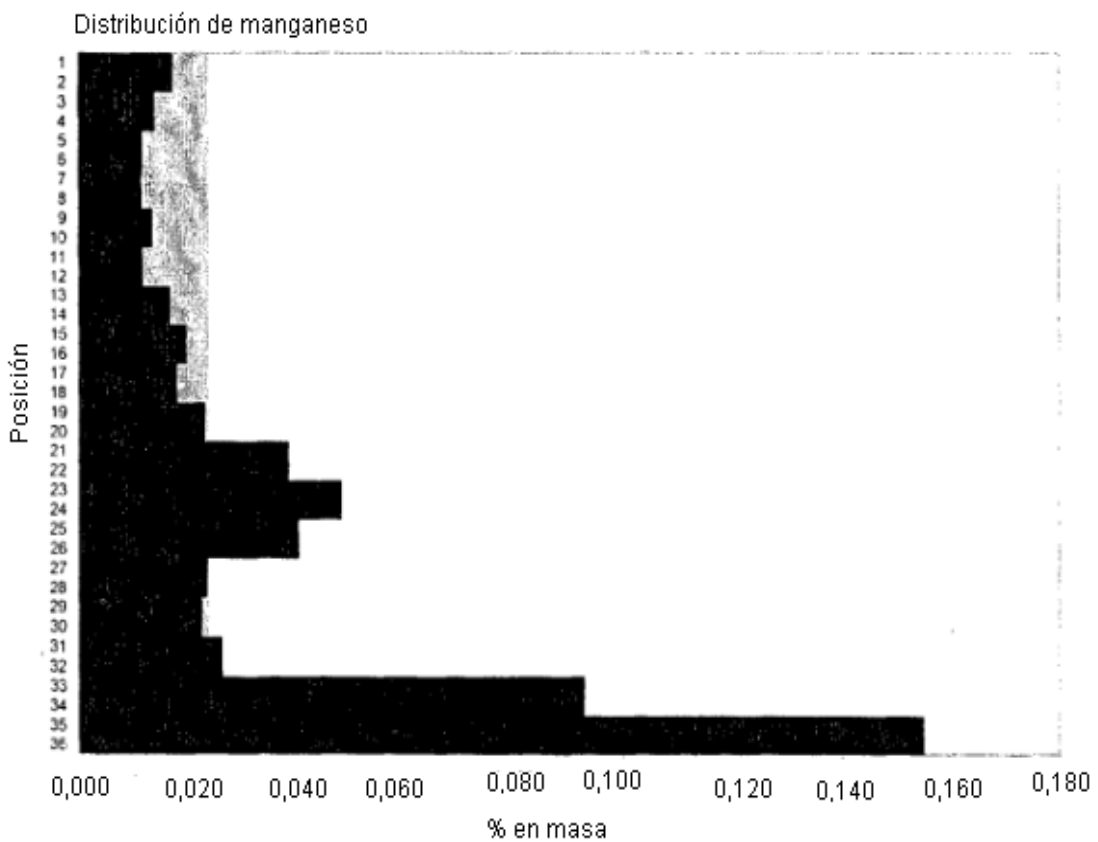
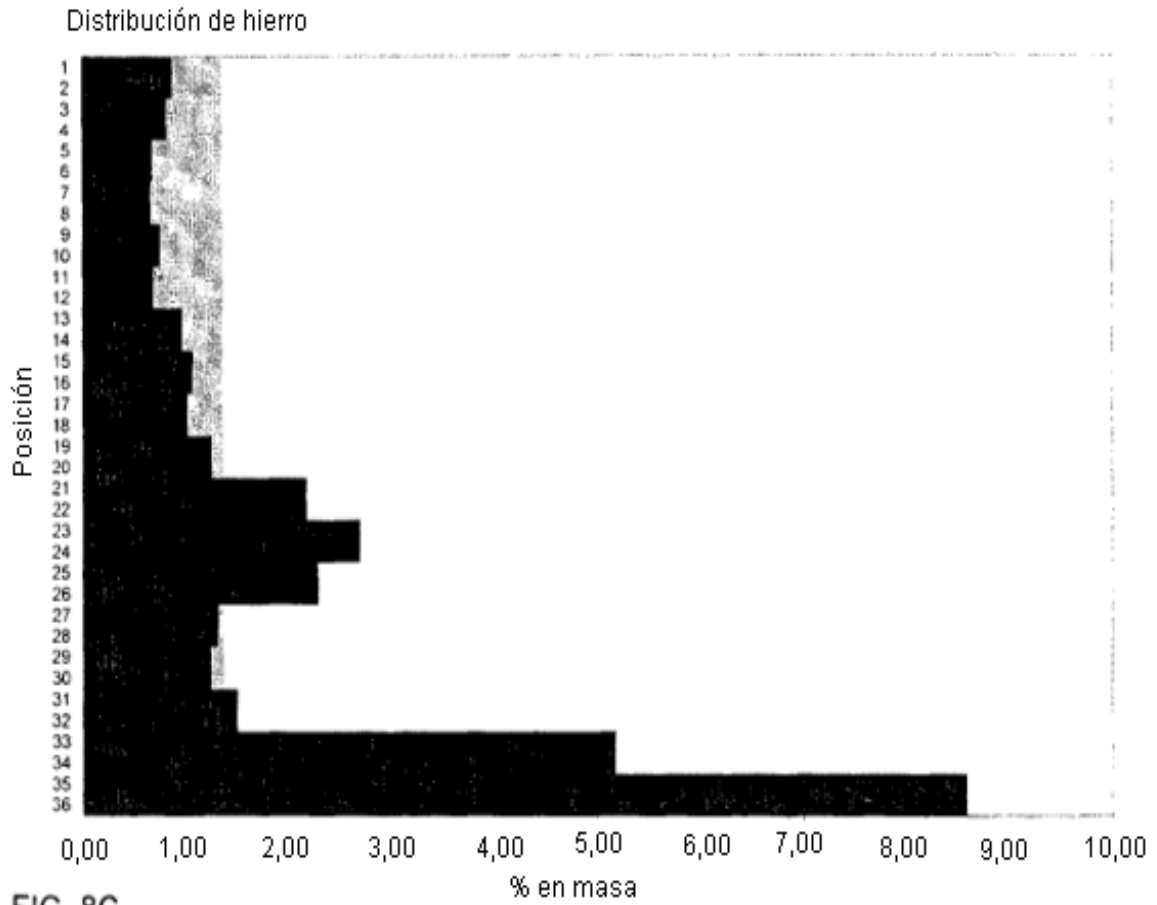


FIG. 8B



Distribución de Níquel *on*

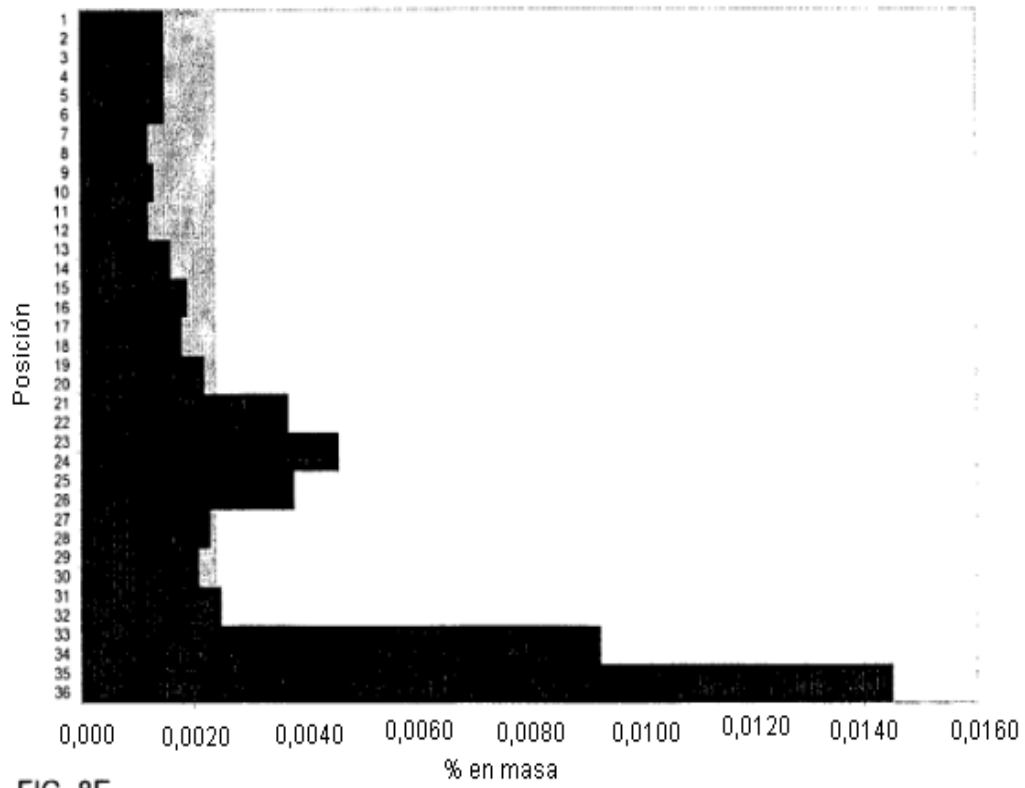


FIG. 8E

Distribución de fósforo

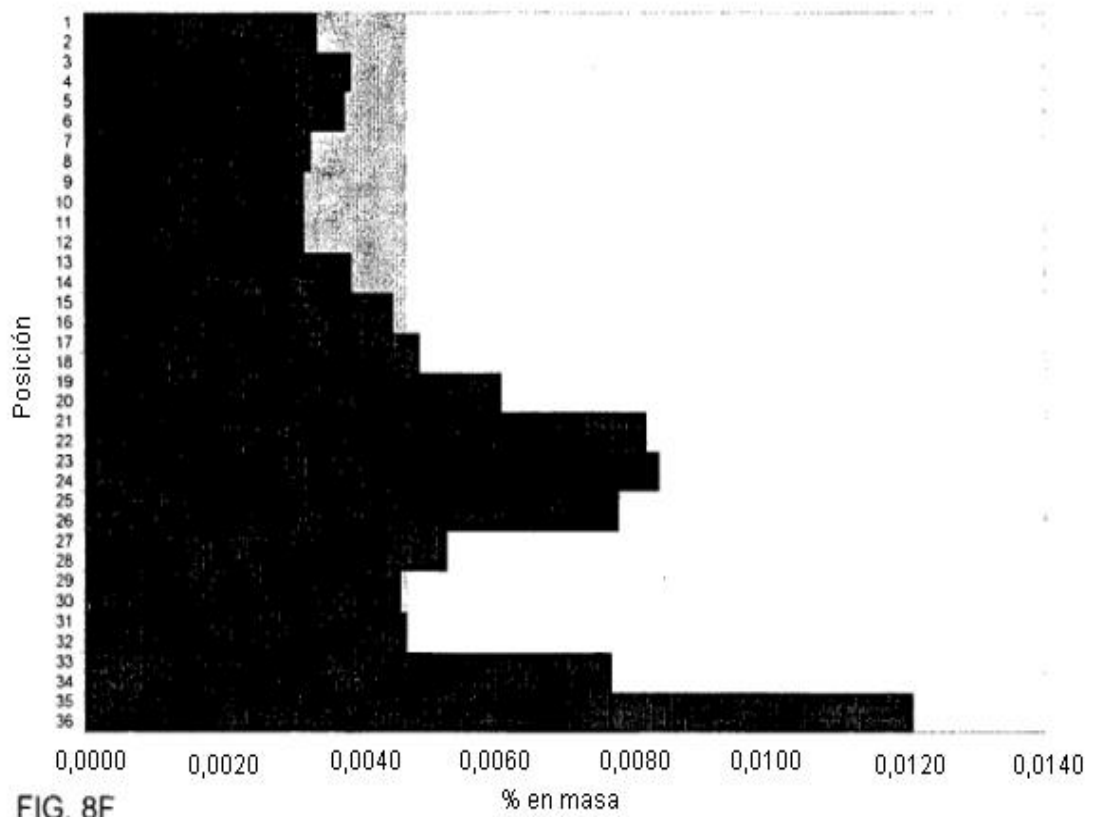


FIG. 8F

Distribución de titanio

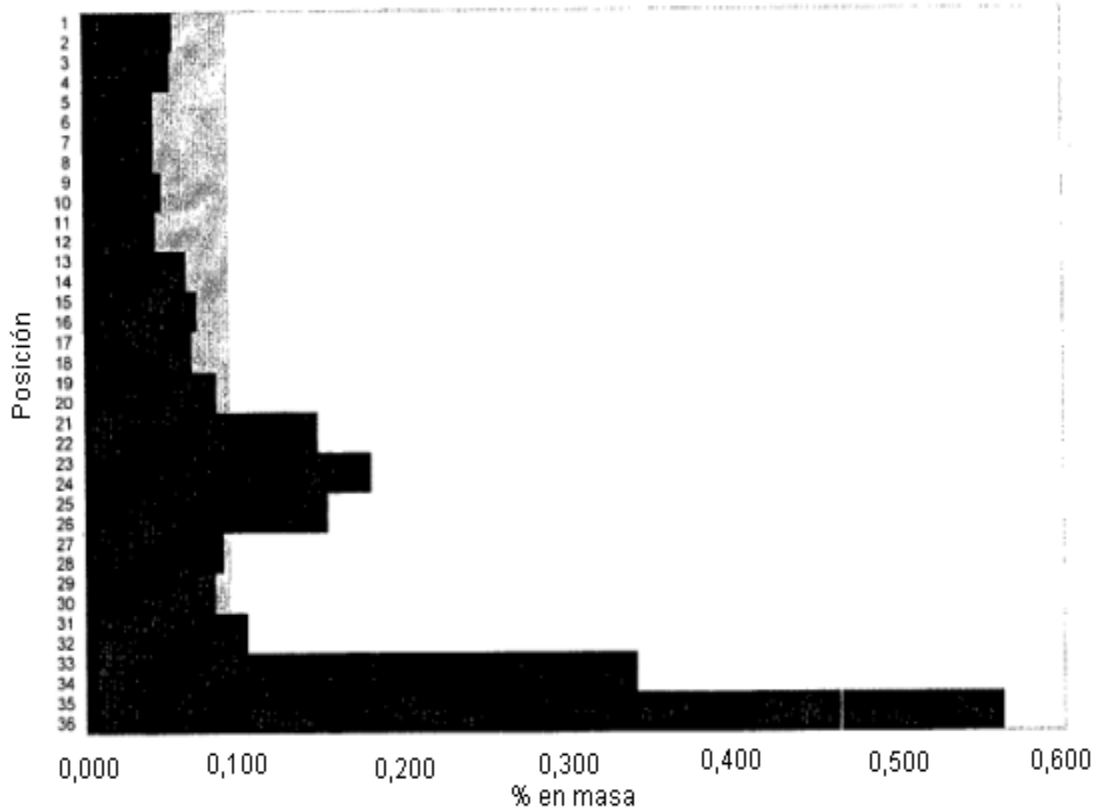


FIG. 8G

Distribución de boro

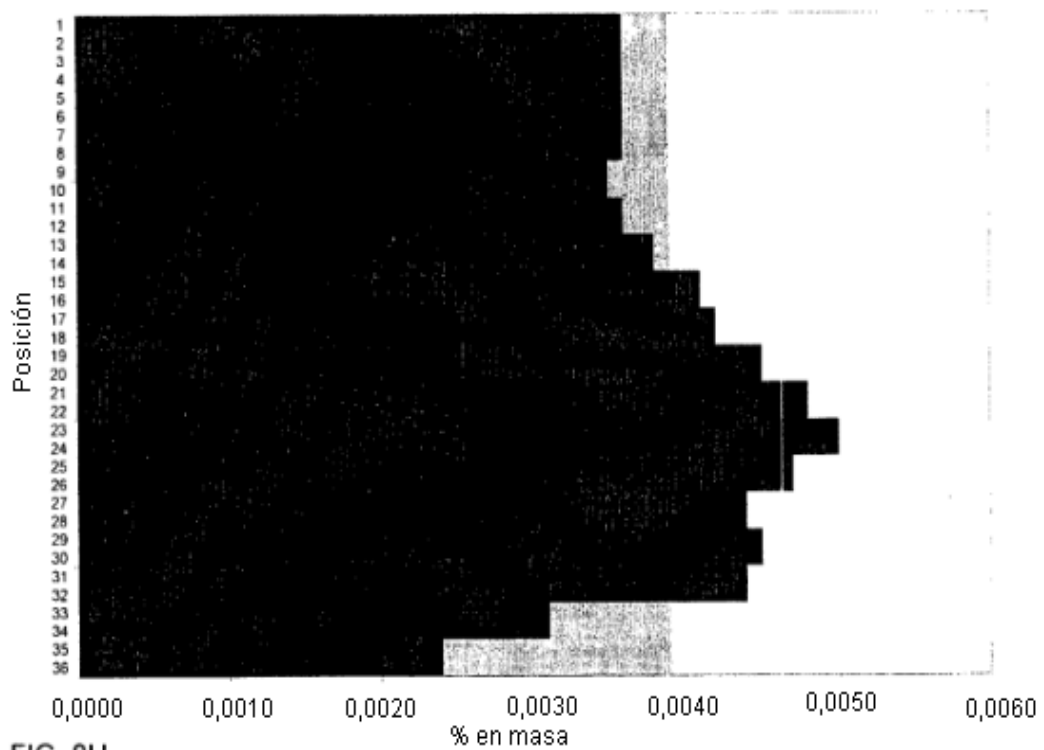


FIG. 8H

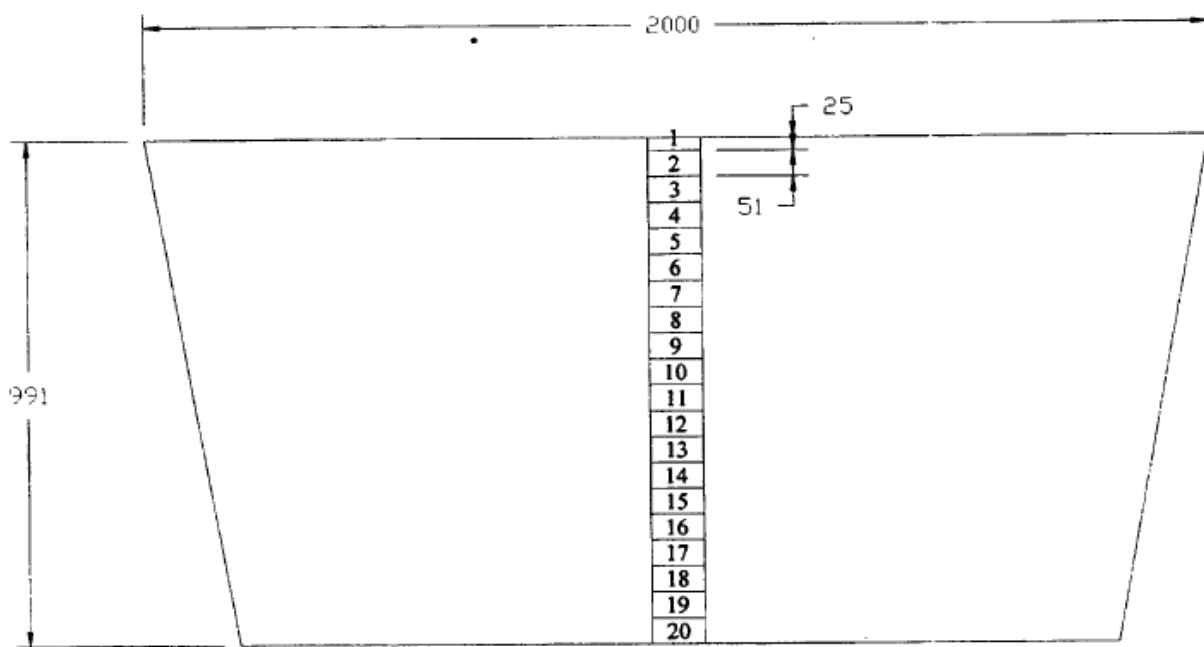


FIG. 9

Distribución de aluminio

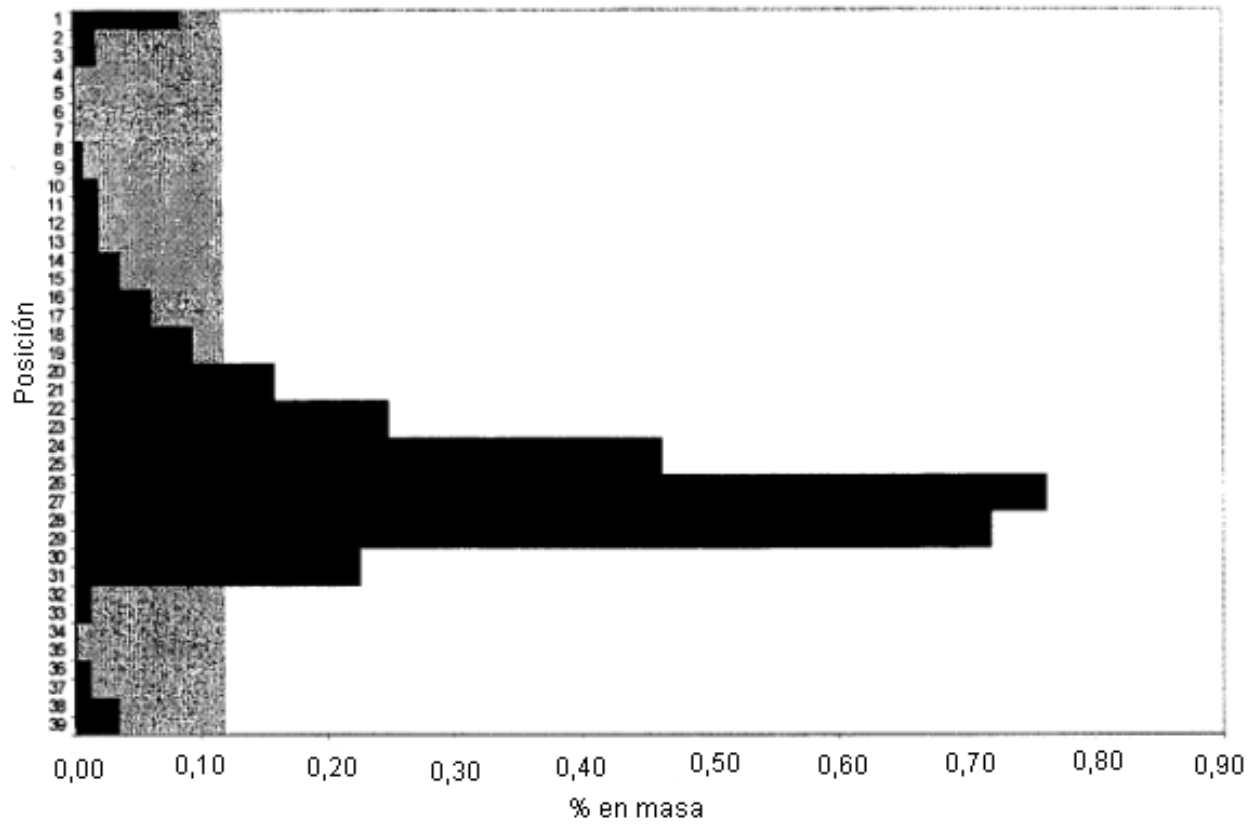


FIG. 10A

Distribución de calcio

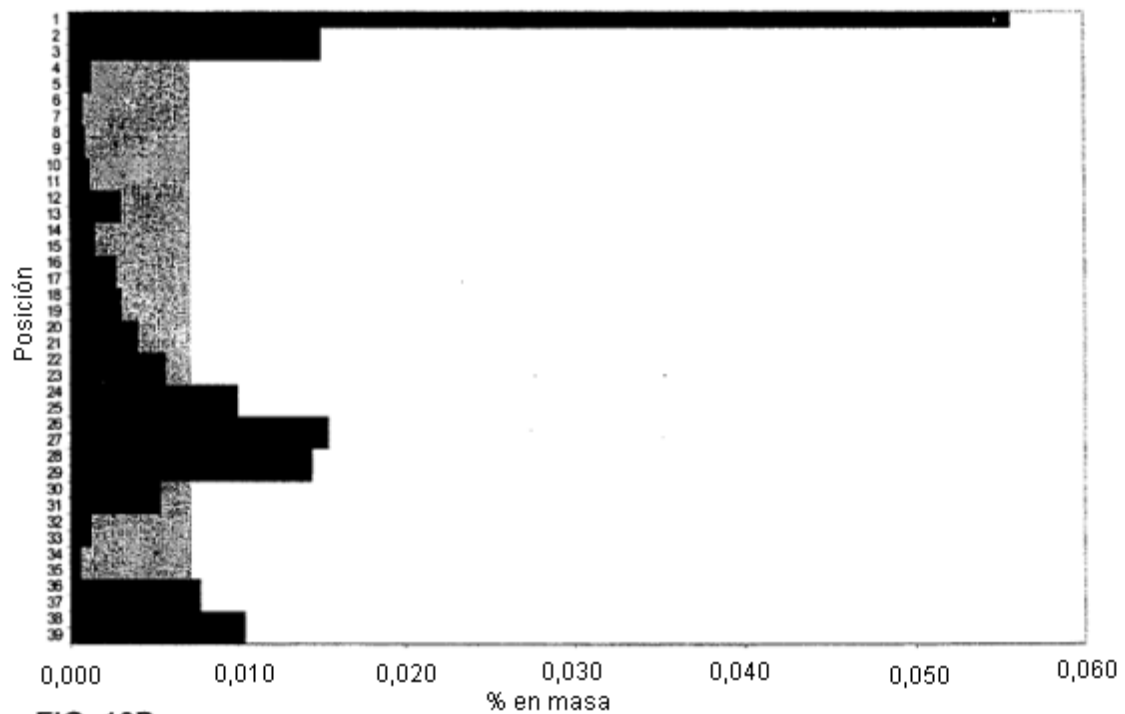
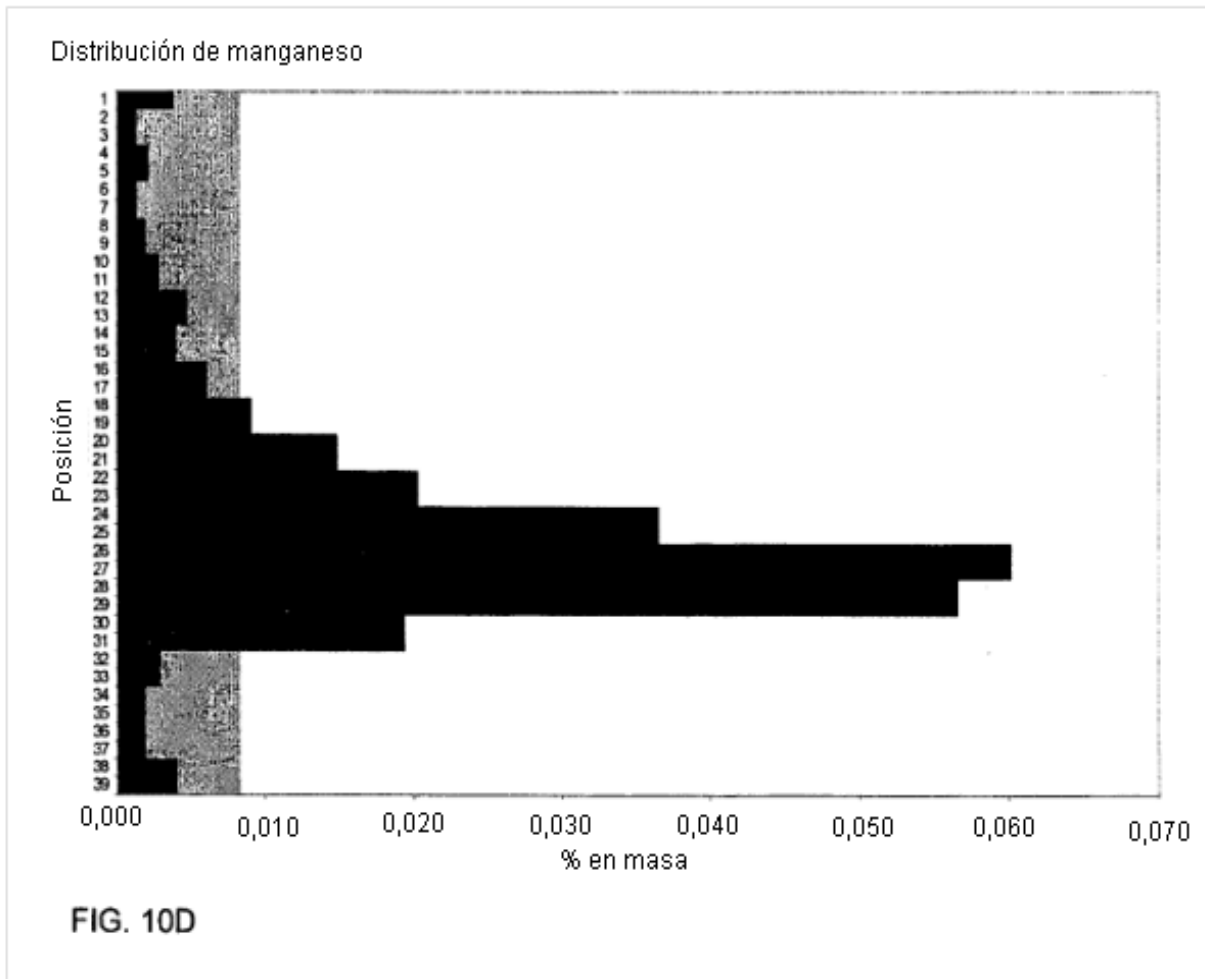
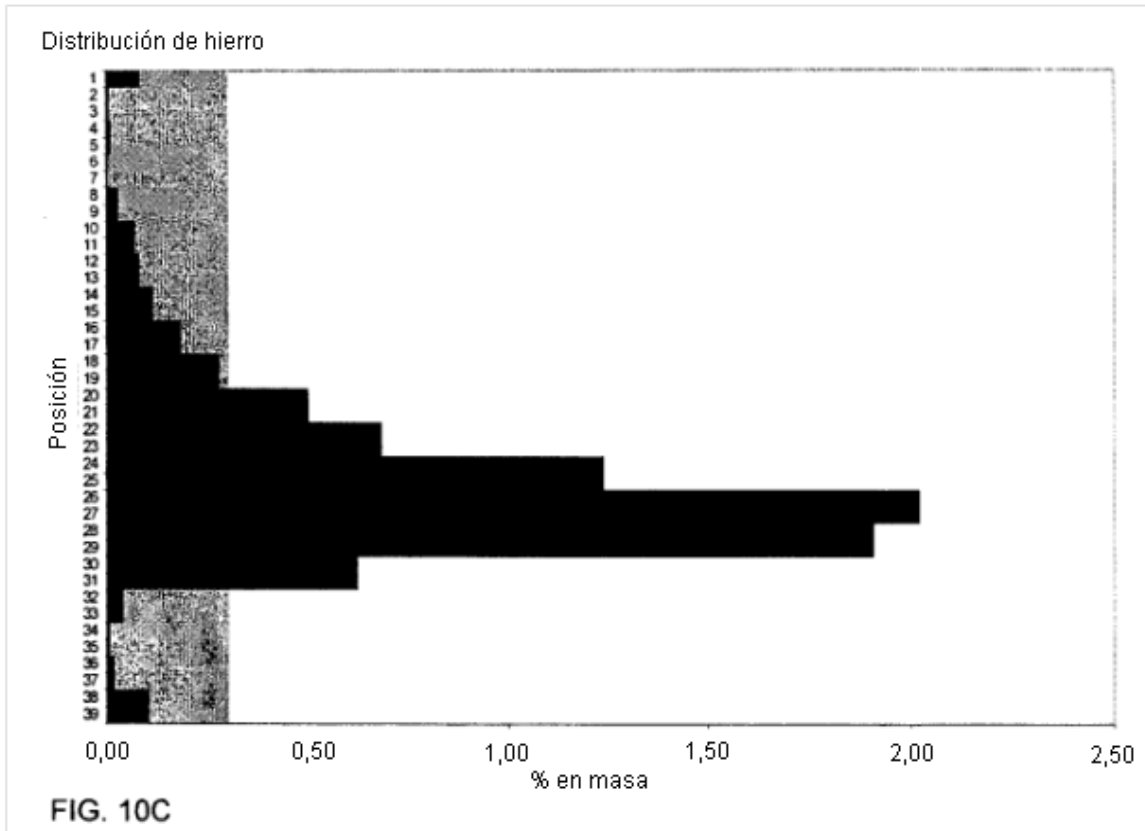


FIG. 10B





Distribución de níquel

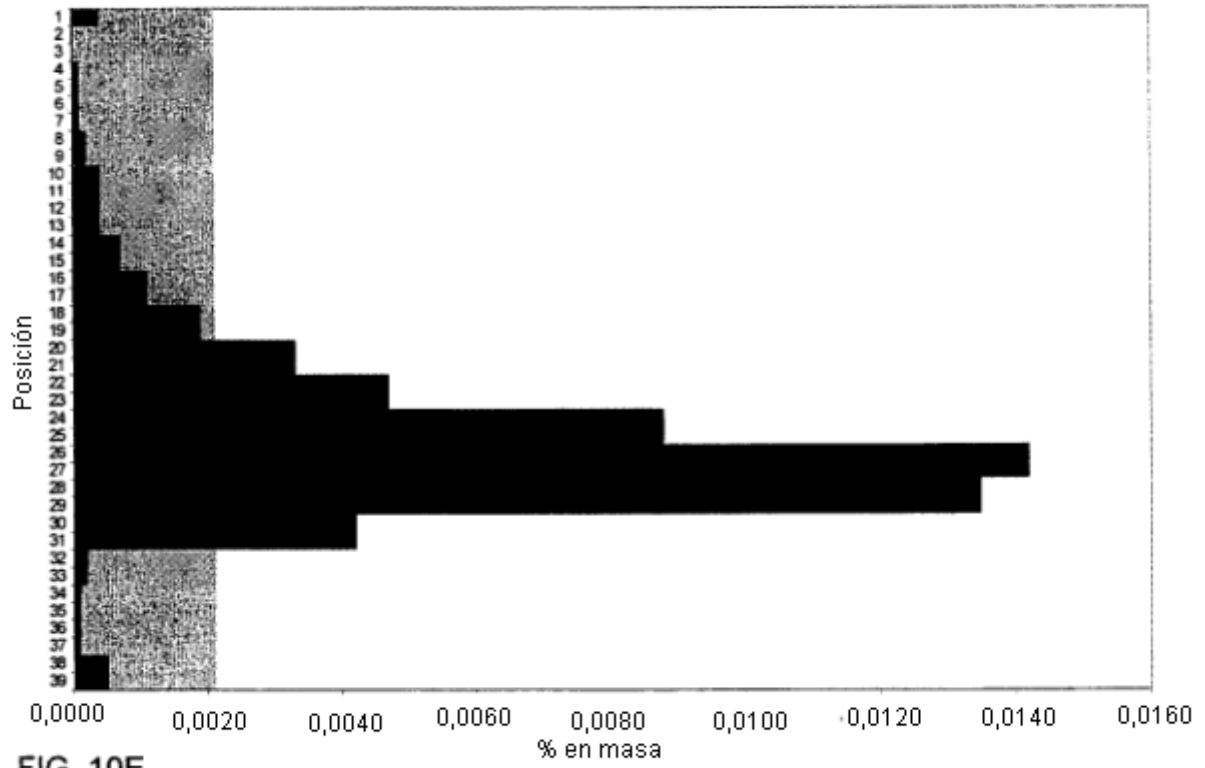


FIG. 10E

Distribución de fósforo

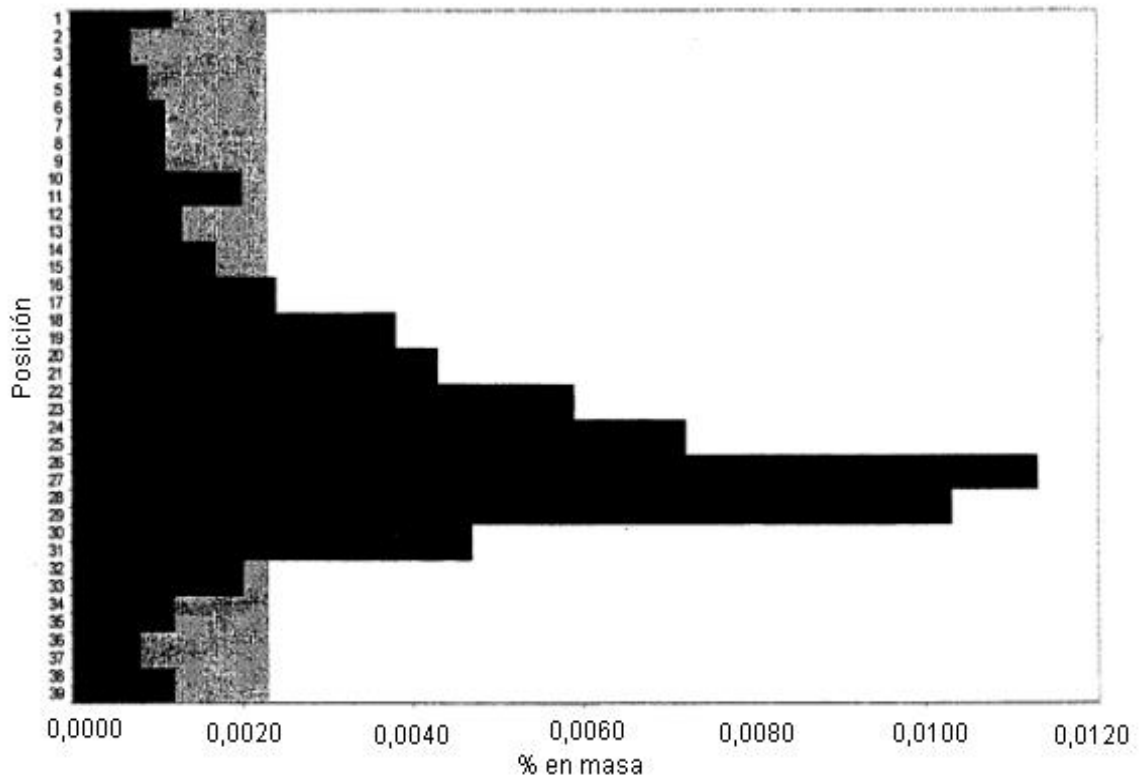


FIG. 10F

Distribución de titanio

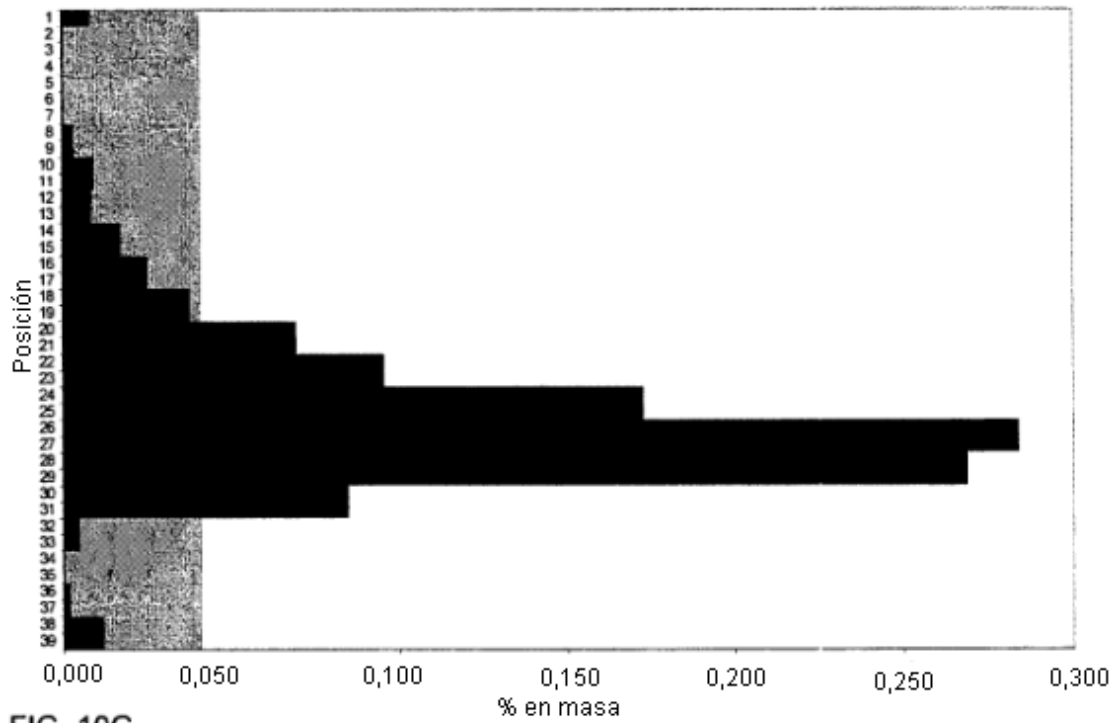


FIG. 10G

Distribución de boro

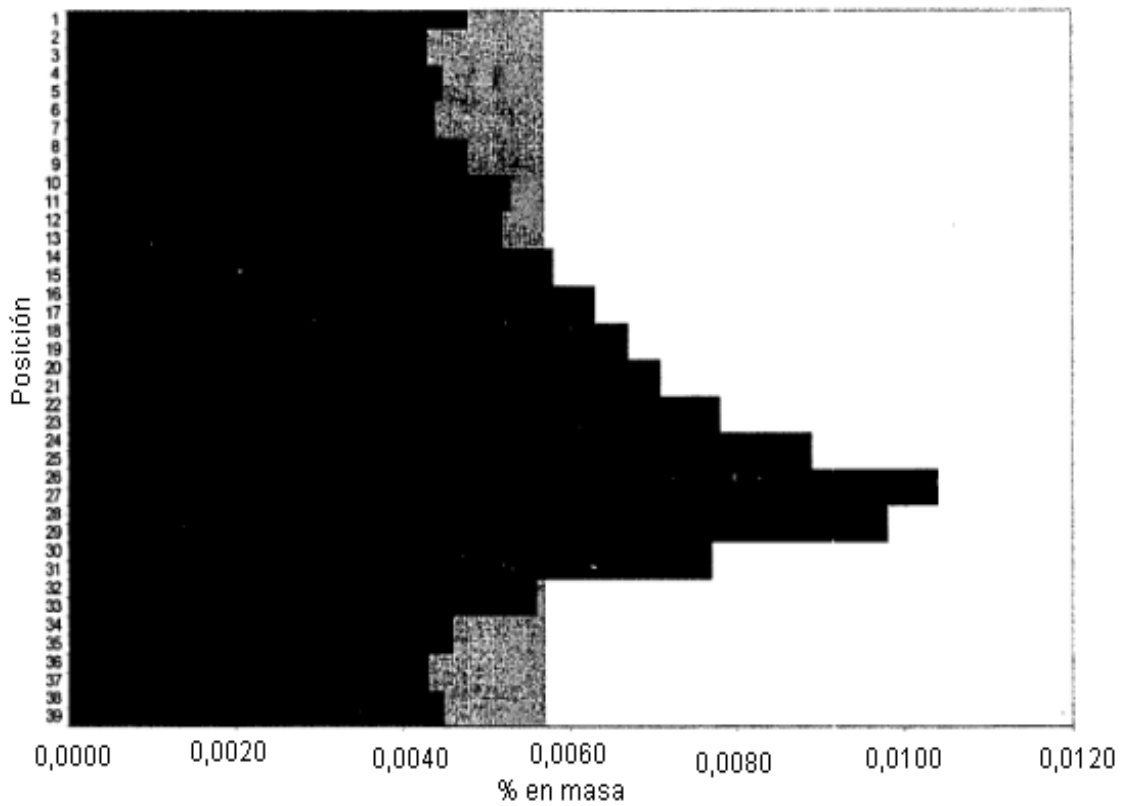


FIG. 10H