

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 377**

51 Int. Cl.:

C30B 29/06 (2006.01)
C01B 33/037 (2006.01)
B02C 4/30 (2006.01)
C22C 29/08 (2006.01)
B02C 19/00 (2006.01)
C01B 33/02 (2006.01)
C30B 35/00 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2013 E 13177994 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.12.2015 EP 2695974**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de fragmentos de silicio policristalinos**

30 Prioridad:

06.08.2012 DE 102012213869

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

22.03.2016

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**WOCHNER, HANNS DR. y
FABRY, LASZLO DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 564 377 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

Procedimiento para la fabricación de fragmentos de silicio policristalinos.

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de fragmentos de silicio policristalinos.

5 Silicio policristalino sirve como material de partida para la obtención de componentes electrónicos y pilas solares.

Se obtiene mediante descomposición térmica de un gas que contiene silicio o de una mezcla gaseosa que contiene silicio. Este proceso se denomina precipitación a partir de la fase de vapor (CVD, chemical vapor deposition). A gran escala se realiza este proceso en los denominados reactores de Siemens. El polisilicio se produce en este caso en forma de varillas.

10 Las varillas de polisilicio se separan a partir del reactor y se desmenuzan por medio de procedimientos manuales o mecánicamente. La fracción gruesa de polisilicio obtenida de este modo se desmenuzan adicionalmente para dar fragmentos de silicio policristalinos bajo empleo de trituradoras. Una trituradora apropiada, esto es, una trituradora de cilindros, es conocida por el documento US 7 950 600 B2. La trituradora de cilindros reivindicada comprende un cilindro, que gira con un eje, y desmenuza silicio policristalino, estando
15 constituido el cilindro por un cilindro soporte de acero y varios segmentos de metal duro, estando constituidos los segmentos de metal duro por una matriz de cobalto en la que está alojado carburo de wolframio, y estando fijados los segmentos de metal duro al cilindro soporte de manera reversible en unión positiva.

Tras el desmenuzado se separan, o bien se clasifican los fragmentos de polisilicio, habitualmente mediante un procedimiento de tamizado mecánico, o por medio de una clasificación óptica.

20 El documento US 2007/0235574 A1 da a conocer un dispositivo para el desmenuzado y la clasificación de silicio policristalino, que comprende una instalación de carga para una fracción gruesa de polisilicio en una instalación trituradora, la instalación trituradora y una instalación de separación para la clasificación de fragmentos de polisilicio, caracterizado porque el dispositivo está provisto de un control, que posibilita un ajuste variable de al menos un parámetro de trituración en una instalación trituradora y/o al menos un parámetro de clasificación en
25 la instalación de clasificación.

La instalación trituradora comprende trituradoras de cilindros o trituradoras de mandíbulas, preferentemente trituradoras de cilindros de puntas.

Por medio del procedimiento es posible obtener de modo selectivo fragmentos de polisilicio cúbicos, ya no fluidos, de un tamaño de 45 a 250 mm de modo reproducible en un rendimiento elevado.

30 Mediante empleo de cilindros perforados, como cilindros de puntas, se produce una fracción cúbica de un tamaño de 45 a 250 mm, siendo el cociente de peso de un fragmento y la longitud máxima de un fragmento ≥ 3 g/mm en media sobre todos los fragmentos.

El documento 2010/0001106 A1 da a conocer un procedimiento para la obtención de fracción de polisilicio altamente pura clasificada, en el que se desmenuza y se clasifica un polisilicio del procedimiento de Siemens por medio de un dispositivo que comprende herramientas de desmenuzado y un dispositivo de tamizado, y la
35 fracción de polisilicio obtenida de este modo se purifica por medio de un baño de depuración, caracterizado porque las herramientas de desmenuzado y el dispositivo de tamizado poseen en toda su anchura una superficie constituida por un material, que entra en contacto con el polisilicio, que impurifica la fracción de polisilicio sólo con aquellas partículas ajenas que se eliminan a continuación de manera selectiva mediante el
40 baño de purificación.

El desmenuzado se efectúa en una instalación trituradora, que comprende una trituradora de cilindros o una trituradora de mandíbulas, preferentemente una trituradora de cilindros de puntas.

Este procedimiento promete ventajas en especial si las herramientas de desmenuzado y el dispositivo de tamizado presentan una superficie de acero de baja aleación.

45 Mediante empleo de trituradoras de cilindros de puntas se obtienen fragmentos de silicio cúbicos policristalinos. Las impurezas metálicas se pueden reducir a un bajo nivel mediante empleo de herramientas de desmenuzado constituidas por materiales pobres en contaminación, como carburo de wolframio.

Sin embargo, no se pueden emplear materiales pobres en contaminación para todas las piezas de la instalación

- se citan explícitamente cápsulas trituradoras con puntas -. Debido a la alta fragilidad y a la baja tenacidad, el empleo de carburo de wolframio pobre en abrasión es más bien inapropiado para cilindros perforados.

Si se emplea un carburo de wolframio pobre en abrasión, lo que debía ser posible sólo en el caso de cilindros lisos, se produce una fracción no cúbica con valores de wolframio elevados, lo que es desfavorable.

5 No obstante, el documento US 7 270 706 B2 da a conocer un cilindro perforado con dientes, que están dispuestos alrededor del perímetro del cilindro, un eje sobre el que está fijado el cilindro de manera giratoria, una carcasa con superficies que determinan una cavidad, dentro de la cual el cilindro está dispuesto y/o fijado, un canal de entrada por encima de la carcasa, un canal de salida en el fondo de la carcasa, una placa dentro de la carcasa frente al cilindro, siendo los cilindros, los dientes, la placa y las superficies de carcasa que
10 determinan la cavidad, elaborados a partir de o revestidos con un material que minimiza una impurificación de silicio policristalino. El material se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por carburos, metales cerámicos, cerámicas y combinaciones de los mismos. Es especialmente preferente el empleo de un material seleccionado a partir del grupo constituido por carburo de wolframio, carburo de wolframio con un aglutinante de cobalto, carburo de wolframio con un aglutinante de níquel, carburo de titanio, Cr₃C₂, Cr₃C₂ con aglutinante de aleación de níquel-cromo, carburo de tántalo, carburo de niobio, nitruro de silicio, carburo de silicio en una matriz, como por ejemplo Fe, Ni, Al, Ti o Mg, nitruro de aluminio, carburo de tántalo, carburo de niobio, carburo de titanio con carbonitruro de cobalto y titanio, níquel, aleación de níquel-cobalto, hierro, y combinaciones de los mismos.

20 Se ha mostrado que con un cilindro perforado de carburo de wolframio o carburo de wolframio con un aglutinante de cobalto, o carburo de wolframio con un aglutinante de níquel, no se puede conseguir una estabilidad elevada. Ya tras el desmenuzamiento de 100 toneladas de silicio, los dientes se desprenden del cilindro. Por lo tanto, para poder seguir generando fracción de polisilicio cúbica se debe efectuar una sustitución de los cilindros, lo que requiere costes elevados, y por consiguiente es desventajoso. Sería deseable poder desmenuzar al menos 1000 toneladas de silicio antes de que el cilindro se inutilizara, para posibilitar una obtención económica de fracción de silicio cúbica policristalina con herramienta pobre en contaminación. El documento US 2010/098506 A1 da a conocer un metal duro, que comprende una fase dura, que contiene granos de WC con un tamaño de grano medio de 0,3 µm o menor; un aglutinante que contiene Co; y granos de Co-WC con un tamaño de grano medio que es menor que el de los granos de WC.

30 Si en lugar de cilindros de material pobre en contaminación se emplean cilindros de acero, por ejemplo constituidos por acero de baja aleación, resultan contaminaciones de metal elevadas. Por lo tanto es imprescindible una limpieza siguiente.

35 El procedimiento de purificación según el documento US 2010/0001106 A1 prevé una purificación previa en al menos una etapa con una disolución de purificación oxidante, que contiene los compuestos ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, una purificación principal en una etapa adicional con una disolución de purificación, que contiene ácido nítrico y ácido fluorhídrico, y una hidrofiliación de la fracción de polisilicio por medio de otra etapa con una disolución de purificación oxidante.

El documento DE 10 2007 039638 A1 da a conocer un procedimiento para la purificación de polisilicio, que comprende los pasos

40 a) purificación previa en al menos una etapa con una disolución de purificación oxidante, que contiene uno o varios compuestos del grupo ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido hexafluorsilícico y peróxido de hidrógeno,

b) purificación principal en una etapa adicional con una disolución de purificación, que contiene uno o varios compuestos del grupo ácido nítrico, ácido fluorhídrico y ácido hexafluorsilícico,

45 c) purificación subsiguiente en una etapa adicional con una disolución de purificación, que contiene ácido fluorhídrico y ozono,

d) hidrofiliación en una etapa adicional con una disolución de purificación oxidante.

50 El documento EP 1 942 077 A1 da a conocer un procedimiento para el reciclaje de chatarra de silicio mediante fusión de silicio, solidificación ajustada de la fusión para dar una vara y eliminación de una parte impurificada de la vara. Se puede producir chatarra de silicio, por ejemplo, en el corte con sierra de silicio. En una forma de ejecución, la chatarra de silicio se purifica con medios ácidos y/o alcalinos.

También el documento US 7 720 706 B2 propone procedimientos de purificación opcionales correspondientes.

Mediante tales procedimientos de purificación se puede reducir las contaminaciones de metal en la superficie.

5 Sin embargo, no todos los metales son convenientemente solubles en los ácidos minerales empleados. Se ha mostrado que el wolframio – en el caso de empleo de carburo de wolframio como material de cilindro, el material se contamina con wolframio – no se puede eliminar de modo satisfactorio, lo que radica en que el wolframio no es convenientemente soluble en los ácidos minerales.

De esta problemática resultó un primer planteamiento de problema de la invención. Otro objetivo consiste en reducir los costes de obtención para la instalación de purificación en un 25 %, y el ácido y costes de eliminación igualmente en un 25 %.

10 El documento DE 10 2007 027110 A1 da a conocer un procedimiento para el envasado de silicio policristalino, en el que se carga silicio policristalino por medio de un dispositivo de envasado en una bolsa moldeada acabada, suspendida libremente, cerrándose a continuación la bolsa cargada, caracterizado por que la bolsa está constituida por material sintético altamente puro con un grosor de pared de 10 a 1000 [μ m].

15 El documento EP 2 423 163 A1 da a conocer un procedimiento para la obtención de silicio policristalino según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende el desmenuzado en fragmentos de silicio policristalino precipitado en varillas en un reactor de Siemens, la clasificación de fragmentos en categorías de tamaño de aproximadamente 0,5 mm a más de 45 mm, y el tratamiento de los fragmentos por medio de aire a presión o hielo seco, para eliminar polvo de silicio de los fragmentos, no efectuándose una purificación química en húmedo.

20 La cubicidad de los fragmentos de silicio policristalinos se determina según DIN EN 933-4. En este caso se determina la proporción longitud respecto a grosor del material granulado con un pie de rey de estructura granular.

La fracción cúbica se define como sigue:

longitud/grosor > 3 es una fracción no cúbica,

longitud/grosor < 3 es una fracción cúbica.

25 En otras palabras, para la fracción cúbica, la proporción entre la dimensión más larga y la más corta de un fragmento debe ser menor que 3.

En la preparación de un crisol con fracción múltiple, la cubicidad de la fracción múltiple influye sobre la cantidad que se puede ajustar en un crisol. Con una fracción cúbica se puede ajustar aproximadamente una cantidad mayor en 5 a un 10 %, lo que es ventajoso.

30 La tarea de la invención se soluciona mediante un procedimiento para la obtención de fragmentos de silicio policristalinos, que comprende puesta a disposición de una vara de silicio policristalina, desmenuzado de la vara de silicio policristalina en fragmentos cúbicos, purificación de los fragmentos de silicio policristalinos, caracterizado por que para el desmenuzado se emplea una trituradora de cilindro de puntas con al menos un cilindro de puntas, basándose el cilindro de puntas, al menos uno, en fases de W_2C .

35 Tal trituradora de cilindro de puntas presenta una baja fragilidad y una tenacidad elevada. El material no es pobre en abrasión, de modo que en el desmenuzado se produce una contaminación de silicio. No obstante, se ha mostrado que las contaminaciones se pueden eliminar convenientemente.

También cilindros de puntas de acero presentan estas propiedades si está contenido un 1 – 25 % de W en el acero.

40 Mediante el empleo de cilindros de acero, el procedimiento según la invención conduce a fracción de polisilicio cúbica.

A continuación se explica en detalle una forma preferente de ejecución del procedimiento según la invención.

Una vara de polisilicio se desmenuza con máquinas de desmenuzado a base de clases de WC no frágiles y solubles en ácidos minerales.

45 Las clases de WC no frágiles posibilitan el empleo de cilindros de puntas, y con ello la generación de una fracción múltiple cúbica.

ES 2 564 377 T3

Una fracción múltiple generada por esta vía tiene un nivel inicial respecto a hierro y wolframio de < 10 ppbw.

Las clases de WC no frágiles se basan en fases de W_2C .

Carburo de wolframio a base de fases de W_2C es soluble en HF/ HNO_3 .

5 Como agente aglutinante se emplea preferentemente cobalto con una fracción de un 0,1 a un máximo de un 20 %.

El cilindro de puntas comprende preferentemente un 80-99,9 % de W_2C y un 0,1-20 % de cobalto.

10 También el tamaño de grano de las partículas de W_2C tiene una influencia sobre la abrasión y la solubilidad en ácido. Por la publicación "Recent developments on WC-based bulk composites", Journal of material science JMS 46: 571-589 (2011) es sabido que una reducción del tamaño de grano conduce a una mayor dureza de Vickers de carburo de wolframio a temperatura ambiente. De este modo, los cilindros de puntas con tamaños de grano reducidos tienden a ser más pobres en abrasión. Sin embargo, con tamaños de grano reducidos se reduce la solubilidad en ácido. Se trata de efectos opuestos. En el ámbito de esta invención se acepta una abrasión elevada, ya que se ha mostrado que los tipos de carburo de wolframio empleados (W_2C) se pueden eliminar convenientemente.

15 En la purificación se procede preferentemente como sigue:

la purificación previa y la purificación principal se efectúan en circuitos de ácido separados. Purificación previa en HF, HCl y H_2O_2 , por ejemplo, durante 5 minutos en una mezcla de HF 5 % en peso, HCl 8 % en peso, H_2O_2 3 % en peso, a una temperatura de 22°C y un desgaste de material de 0,02 μm ,

lavado con agua de alta pureza (por ejemplo 18 M Ω durante 5 minutos a 22°C),

20 purificación principal por medio de HF/ HNO_3 , por ejemplo: corrosión durante 2 min a 8°C en HF/ HNO_3 con un 6 % en peso de HF, un 55 % en peso de HNO_3 , y un 1 % en peso de Si; desgaste por corrosión aproximadamente 30 μm ,

25 lavado con agua de alta pureza, por ejemplo con agua de alta pureza a 22°C con 18 M Ω durante 5 min de hidrofiliación con agua de ozono, por ejemplo durante 5 min en agua tibia a 22°C, que está saturada con 20 ppm de ozono,

secado con aire de alta pureza, por ejemplo secado de 60 min con aire de alta pureza de clase 100 a 80°C, enfriamiento con aire de alta pureza, por ejemplo a 22°C.

En el secado y en la refrigeración, el aire se purifica preferentemente por medio de filtros de PTFE exentos de boro.

30 Los fragmentos de polisilicio purificados se envasan a continuación en una bolsa de PE. A tal efecto se emplea preferentemente un guante de PE pobre en sustancias de dopaje. Todos los materiales sintéticos tienen un contenido en boro, fósforo y arsénico menor que 10 ppbw.

Los ácidos minerales empleados HCl, HF y HNO_3 pueden contener como máximo

B 10 ppbw;

35 P 500 ppbw;

As 50 ppbw.

Se ha mostrado que con un cilindro de puntas conforme al procedimiento según la invención se alcanza una estabilidad más elevada.

40 Se pueden desmenuzar siempre más de 1000 toneladas de silicio antes de que se desprendan dientes aislados del cilindro de puntas.

En el procedimiento según la invención y en la forma de ejecución descrita se asegura preferentemente que la trituradora se encuentre en una sala blanca de clase menor o igual a 10000.

ES 2 564 377 T3

La instalación se encuentra preferentemente en una sala blanca de clase 100 o mejor (según US FED STD 209E, substituida mediante ISO 14644-I).

En la clase 100 (ISO 5) pueden estar contenidas como máximo 3,5 partículas de diámetro máximo 0,5 µm por litro.

- 5 En la sala blanca se emplean casi exclusivamente filtros de sala blanca con una membrana de PTFE.

El filtro de sala blanca debía presentar la siguiente estructura:

comprende un bastidor no deformable, que desprende pocas partículas, preferentemente de madera, por ejemplo madera, o de aluminio.

- 10 El filtro comprende además un tejido de apoyo, que está constituido por tres capas. Una capa superior y una capa inferior constituidas por PE + PET. En el caso de la capa media se trata de PTFE.

Se debe asegurar que las sustancias auxiliares (entre otras el pegamento, masas de colada, piezas de bastidor, tejido de apoyo y membrana de PTFE), que se emplean en el filtro, contengan menos de 10 ppbw de boro, menos de 10 ppbw de fósforo, y menos de 10 ppbw de arsénico.

El tejido de apoyo está preferentemente pegado al bastidor.

- 15 En el caso del pegamento se trata preferentemente de acetato de polivinilo.

Preferentemente, en la sala blanca se implementa un sistema de ionización, para neutralizar cargas electrostáticas mediante ionización de aire activa. Los ionizadores mezclan el aire atmosférico puro con iones, de tal manera que se degradan cargas estáticas en aislantes y conductores sin toma de tierra.

- 20 Para el revestimiento de piezas metálicas en la trituradora se emplea al menos un material sintético, seleccionado a partir de uno o varios elementos del grupo constituido por polipropileno, polietileno, PU y PVDF, conteniendo el revestimiento de la trituradora menos de 100 ppbw de boro, menos de 100 ppbw de fósforo, y menos de 10 ppbw de arsénico.

- 25 Tras el desmenuzado, el silicio fraccionado se clasifica en tamaños de fragmento preferentemente por medio de un tamiz mecánico, estando revestido el tamiz mecánico con material sintético o con silicio. El material sintético empleado contiene menos de 10 ppbw de B, P y As. El material sintético empleado en este caso se selecciona a partir de uno o varios elementos del grupo constituido por polipropileno, polietileno, PU y fluoruro de polivinilo (PVDF).

La instalación de purificación se encuentra preferentemente en una sala blanca de clase menor o igual a 10000, preferentemente en una sala blanca de clase 100 o mejor.

- 30 En la sala blanca se emplean exclusivamente filtros de sala blanca con una membrana de PTFE.

Para el revestimiento de cubetas de corrosión y conductos tubulares se emplea preferentemente al menos un material sintético, seleccionado a partir de uno o varios elementos del grupo constituido por polipropileno, polietileno, PU y PVDF, que contiene menos de 100 ppbw de boro, además menos de 100 ppbw de fósforo, y preferentemente también menos de 10 ppbw de arsénico.

- 35 En los ácidos empleados en el procedimiento de purificación, como por ejemplo HF, HCl y NHO₃ se debe procurar que éstos contengan menos de 10 ppbw de boro, y además menos de 500 ppbw de fósforo.

Los ácidos contienen preferentemente menos de 50 ppbw de arsénico.

- 40 Para asegurar el empleo de ácidos pobres en sustancias de dopaje, los contenidos en sustancias de dopaje de ácidos de purificación previa y principal e hidrofiliación se controlan a este respecto. A tal efecto se verifica el contenido en boro, fósforo y arsénico antes de cada uno de los procesos de purificación. Si se sobrepasan los valores citados anteriormente, los ácidos se substituyen o se añaden con dosificación ácidos frescos a la cubeta de purificación para asegurar que estén contenidas menos de 10 ppbw de boro y menos de 500 ppbw de fósforo en los ácidos.

Durante el desmenuzado de la fracción múltiple se utiliza preferentemente las siguientes prendas protectoras:

- a) gafas protectoras contra astillas de Si (protección ocular),
- b) un chaleco para proteger la zona del estómago y el cuello; constituido por un tejido sólido y resistente a cortes, por ejemplo de Keflar® con Dyneema® o fibras de acero („Keflar“ es una marca protegida de DuPont, „Dyneema“ es una marca protegida de DSM),
- 5 c) para la protección de lesiones por picadura y corte se usan los correspondientes guantes, por ejemplo una combinación de un guante interior sólido y resistente a cortes (preferentemente PU-Dyneema® o Keflar® con hilos de acero) y un guante exterior, por ejemplo un guante de algodón/poliéster combinado con fibra de algodón teñida o no teñida interiormente y una fibra de poliéster exteriormente.

Ejemplos

10 **Ejemplo 1**

En un ensayo previo se dispuso una pieza de WC de 0,5 g de peso con aglutinante de cobalto 10 % (fase de W₂C o fase de WC con un 3 % de carburo de níquel o un 5 % de carburo de cromo) durante 10 minutos en una mezcla de HF/NHO₃ con un 6 % en peso de HF, un 55 % en peso de HNO₃, y un 1 % en peso de Si. Después de 10 minutos, la pieza se había disuelto completamente.

- 15 Esto muestra que las fases de W₂C empleadas se pueden disolver muy convenientemente en ácidos minerales, lo que es esencial para el procedimiento según la invención.

Una vara de 100 kg de peso se desmenuzó por medio de un cilindro de puntas constituido por WC soluble en ácidos minerales. Se empleó un WC con un 10 % de Co y un 5 % de carburo de cromo.

Se purificaron fragmentos múltiples de 100 g de peso con el siguiente proceso en una cubeta de proceso:

- 20 1. purificación previa en decapado,
- 2 min de purificación en una mezcla de HF 5 % en peso, HCl 8 % en peso y H₂O₂ 3 % en peso a una temperatura de 22°C. El desgaste ascendía a 0,02 µm,
2. lavado con agua de alta pureza 18 MΩ durante 5 minutos a 22°C,
- 25 3. purificación principal: corrosión durante 2 min a 8°C en HF/HNO₃ con 6 % en peso de HF, un 55 % en peso de HNO₃ y un 1 % en peso de Si. El desgaste por corrosión ascendía aproximadamente a 30 µm,
4. lavado de 5 min con agua de alta pureza tibia a 22°C con 18 MΩ,
5. hidrofiliación de 5 min en agua tibia a 22°C, que estaba saturada con 20 ppm de ozono,
6. secado de 60 min con aire de alta pureza de clase 100 a 80°C con filtro de teflón exento de boro,
7. refrigeración con aire de alta pureza a 22°C con filtro de teflón exento de boro.

- 30 A continuación se envasaron los fragmentos de silicio policristalinos en bolsas de PE bajo empleo de guantes de PE.

Todos los materiales sintéticos empleados tenían un contenido en boro, fósforo y arsénico en suma menor que 10 ppbw.

Los ácidos minerales HCl, HF y ácidos nítricos empleados contenían en cada caso como máximo

- 35 B 10 ppbw;
- P 500 ppbw;
- As 50 ppbw.

La tabla 1 muestra valores de superficie metálica antes de la purificación (valores iniciales); datos en pptw.

La tabla 2 muestra valores de metal tras la purificación; datos en pptw.

Se muestra que en la purificación se reducen claramente todos los metales, incluido wolframio. Esto se pudo efectuar sólo al emplearse cilindros con wolframio o carburo de wolframio soluble en ácidos minerales en el desmenuzado.

Ejemplo 2

- 5 En un ensayo previo se dispuso durante 10 minutos una pieza de acero de 0,5 g de peso con un contenido en wolframio de un 15 % en peso (acero Böhl) en una mezcla de HF/HNO₃ con un 6 % en peso de HF, un 55 % en peso de HNO₃, y un 1 % en peso de Si. Después de 10 minutos, la pieza se había disuelto completamente.

Una vara de 100 kg de peso se desmenuzó por medio de un cilindro de puntas constituido por un tipo de acero soluble en ácidos minerales con un 15 % en peso de W.

- 10 Se purificaron fragmentos múltiples de 100 g de peso con el siguiente proceso en una cubeta de proceso:

1. purificación previa en decapado,

2 min de purificación en una mezcla de HF 5 % en peso, HCl 8 % en peso y H₂O₂ 3 % en peso a una temperatura de 22°C. El desgaste ascendía a 0,02 µm,

2. lavado con agua de alta pureza 18 MΩ durante 5 minutos a 22°C,

- 15 3. purificación principal: corrosión durante 2 min a 8°C en HF/HNO₃ con 6 % en peso de HF, un 55 % en peso de HNO₃ y un 1 % en peso de Si. El desgaste por corrosión ascendía aproximadamente a 30 µm,

4. lavado de 5 min con agua de alta pureza tibia a 22°C con 18 MΩ,

5. hidrofiliación de 2 min en agua tibia a 22°C, que estaba saturada con 20 ppm de ozono,

6. secado de 60 min con aire de alta pureza de clase 100 a 80°C con filtro de teflón exento de boro,

- 20 7. refrigeración con aire de alta pureza a 22°C con filtro de teflón exento de boro.

A continuación se envasaron los fragmentos de silicio policristalinos en bolsas de PE bajo empleo de guantes de PE.

Todos los materiales sintéticos empleados tenían un contenido en boro, fósforo y arsénico en suma menor que 10 ppbw.

- 25 Los ácidos minerales HCl, HF y ácidos nítricos empleados contenían en cada caso como máximo

B 10 ppbw;

P 500 ppbw;

As 50 ppbw.

La tabla 3 muestra valores de superficie metálica antes de la purificación (valores iniciales); datos en pptw.

- 30 La tabla 4 muestra valores de metal tras la purificación; datos en pptw.

Se muestra que en la purificación se reducen claramente todos los metales, incluido wolframio. Esto se pudo efectuar sólo al emplearse cilindros con wolframio o carburo de wolframio soluble en ácidos minerales en el desmenuzado.

Ejemplo 3

- 35 En un ensayo previo se dispuso una pieza de acero de 0,5 g de peso con un contenido en wolframio de un 10 % en peso (acero Böhl) durante 10 minutos en un hidróxido potásico al 20 % en peso caliente a 60 grados. Después de los 10 minutos, la pieza se había disuelto completamente.

Una vara de 100 kg de peso se desmenuzó por medio de un cilindro de puntas constituido por un tipo de acero

ES 2 564 377 T3

soluble en medios alcalinos con un 10 % en peso de W.

Se purificaron fragmentos múltiples de 100 g de peso con el siguiente proceso en una cubeta de proceso:

1. purificación previa en un hidróxido potásico,

2 min de purificación en una mezcla de un 20 % en peso de KOH a una temperatura de 60°C,

5 desgaste: 2 μm ,

2. lavado con agua de alta pureza 18 M Ω durante 5 minutos a 22°C,

3. purificación principal: corrosión durante 5 min a 8°C en HF/HNO₃ con 6 % en peso de HF, un 55 % en peso de NHO₃ y un 1 % en peso de Si,

desgaste por corrosión: aproximadamente 30 μm ,

10 4. lavado de 5 min con agua de alta pureza tibia a 22°C con 18 M Ω ,

5. hidrofiliación de 2 min en agua tibia a 22°C, que estaba saturada con 20 ppm de ozono,

6. secado de 60 min con aire de alta pureza de clase 100 a 80°C con filtro de teflón exento de boro,

7. refrigeración con aire de alta pureza (22°C) con filtro de teflón exento de boro.

15 A continuación se envasaron los fragmentos de silicio policristalinos en bolsas de PE bajo empleo de guantes de PE.

Todos los materiales sintéticos empleados tenían un contenido en boro, fósforo y arsénico en suma menor que 10 ppbw.

Los ácidos minerales HCl, HF y ácidos nítricos empleados contenían en cada caso como máximo

B 10 ppbw;

20 P 500 ppbw;

As 50 ppbw.

La tabla 5 muestra valores de superficie metálica antes de la purificación (valores iniciales); datos en pptw.

La tabla 6 muestra valores de metal tras la purificación; datos en pptw.

25 Se muestra que en la purificación se reducen claramente todos los metales, incluido wolframio. Esto se pudo efectuar sólo al emplearse cilindros con wolframio o carburo de wolframio solubles en medios alcalinos en el desmenuzado.

30 La tabla 7 muestra concentraciones de sustancias de dopaje en la superficie de fragmentos de polisilicio desmenuzados y purificados según los ejemplos 1 a 3. De los 10 fragmentos purificados en cada caso se analizaron respectivamente 5 para verificar la presencia de sustancias de dopaje. Las muestras #1-#5 corresponden al ejemplo 1, las muestras #6-#10 al ejemplo 2, y las muestras #11-#15 al ejemplo 3.

Tabla 7

	B en ppta	P en ppta	As en ppta
#1	13	1	2
#2	18	3	3
#3	17	7	< 0,1
#4	16	5	0,2
#5	3	6	< 0,1
#6	3	8	5
#7	12	8	2
#8	7	9	< 0,1
#9	5	16	3
#10	17	4	3
#11	14	8	2
#12	7	14	5
#13	2	< 1	< 0,1
#14	3	3	1
#15	2	14	3

La tabla 8 muestra una comparación de costes de instalación específicos por toneladas anuales de polisilicio.

Tabla 8

Procedimiento	Costes/ EURO
Estado de la técnica US 2010/0001106 A1	2000
Vía 1 cilindro de puntas con fase de W2C, purificación previa con ácidos minerales	1500
Vía 2 cilindro de puntas de acero con un 15 % de W, purificación previa con ácidos minerales	1600

Procedimiento	Costes/ EURO
Vía 3 cilindro de puntas de acero con un 10 % de W, purificación previa alcalina	1300

La **tabla 9** muestra una comparación de los costes de ácido específicos por kg de polisilicio.

Tabla 9

Procedimiento	Costes/ EURO
Estado de la técnica US 2010/0001106 A1	0,45
Vía 1 cilindro de puntas con fase de W2C, purificación previa con ácidos minerales	0,3
Vía 2 cilindro de puntas de acero con un 15 % de W, purificación previa con ácidos minerales	0,33
Vía 3 cilindro de puntas de acero con un 10 % de W, purificación previa alcalina	0,24

- 5 Por lo tanto, el empleo de cilindros de puntas que contiene carburo de wolframio para el desmenuzado y la subsiguiente purificación previa alcalina es muy especialmente preferente.

La **tabla 10** muestra una comparación de los costes de material específicos para la adquisición de cilindros de puntas por tonelada anual de polisilicio.

Tabla 10

Procedimiento	Costes en EURO
Cilindros de acero (US 2010/0001106 A1)	20
Cilindros de clases de WC frágiles, no solubles en ácido (US 7,270,706 B2)	2500
Cilindros de clases de WC no frágiles, solubles en ácido (W2C)	250
Cilindros de acero con un 1-25 % de W	20

10

Los cilindros con las clases de WC no frágiles (W2C o WC con aditivos) son claramente más convenientes que los cilindros de WC frágil (sin adiciones, o de fases de W2C).

15

Tabla 1

Respecto al ejemplo 1, contaminaciones de metal antes de la purificación, datos en pptw																	
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V	Ag
	2000	20	1	185	145	88	1	0	210	6000	188	45	0	210	45	0	0
	2500	15	0	155	122	120	0	0	220	5000	123	55	0	156	56	2	2
	1200	10	1	135	166	134	1	1	190	5550	134	67	1	145	67	3	0
	800	5	2	210	177	187	0	0	234	4976	165	110	0	122	23	1	0
	5000	23	0	110	123	145	2	0	250	7230	210	56	2	234	45	1	2
	4350	22	1	165	169	110	1	0	123	8250	67	134	1	125	21	2	0
	1240	17	2	235	135	89	1	0	210	2100	145	120	1	210	48	3	1
	6700	19	3	189	189	210	3	0	230	3500	167	89	0	267	66	1	2
Cuantila 25 %	1230	14	1	129	132	105	1	0	205	4532	131	56	0	140	40	1	0
Mediana	2250	18	1	160	156	127	1	0	215	5275	155	78	1	183	47	2	1
Valor medio	2974	16	1	163	153	135	1	0	208	5313	150	85	1	184	46	2	1
Cuantila 75 %	4513	21	2	191	171	156	1	0	231	6308	172	113	1	216	59	2	2

Tabla 2

Respecto al ejemplo 1, contaminaciones de metal tras la purificación, datos en pptw																	
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V	Ag
	20	2	1	2	0	1	1	0	12	1	1	0	0	12	0	0	0
	5	1	0	4	1	3	0	0	15	2	3	1	0	9	1	0	0
	2	0	1	7	3	2	1	1	5	0	1	2	1	3	1	1	0
	12	1	2	1	2	1	0	0	2	0	2	0	0	12	2	0	0
	9	2	0	3	1	0	2	0	5	1	1	0	2	6	0	0	0
	7	0	1	4	2	1	1	0	9	2	3	1	1	3	1	10	

Respecto al ejemplo 1, contaminaciones de metal tras la purificación, datos en pptw																	
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V	Ag
	4	1	2	2	1	2	1	0	12	2	0	0	1	1	2	0	0
	9	2	3	1	2	1	3	0	14	1	1	1	0	2	1	1	2
Cuantila 25 %	5	1	1	2	1	1	1	0	5	1	1	0	0	3	1	0	0
Mediana	8	1	1	3	2	1	1	0	11	1	1	1	1	5	1	0	0
Valor medio	9	1	1	3	2	1	1	0	9	1	2	1	1	6	1	0	0
Cuantila 75 %	10	2	2	4	2	2	1	0	13	2	2	1	1	10	1	1	0

Tabla 3

Respecto al ejemplo 2, contaminaciones de metal antes de la purificación, datos en pptw																	
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V	Ag
	800	20	2	185	145	88	3	1	210	499	188	15	2	210	45	0	0
	7500	15	4	155	122	120	4	2	220	323	123	23	4	156	56	2	2
	9500	10	5	135	166	134	2	1	190	750	134	25	2	146	67	3	0
	6000	5	2	210	177	187	6	0	234	230	165	11	0	122	23	1	0
	7000	23	1	110	123	145	4	2	250	340	210	50	1	234	45	1	2
	8850	22	5	165	169	110	2	0	123	710	67	13	5	125	21	2	0
	7550	17	2	235	135	89	1	3	210	145	145	12	0	210	48	3	1
	6700	19	3	110	189	210	3	0	230	167	167	14	1	267	66	1	2
Cuantila 25 %	6625	14	2	129	132	105	2	0	205	131	131	13	1	140	40	1	0
Mediana	7250	18	3	160	156	127	3	1	215	155	156	15	2	183	47	2	1
Valor medio	6738	16	3	163	153	135	3	1	208	150	150	20	2	184	46	2	1
Cuantila 75 %	7875	21	4	191	171	156	4	2	231	172	172	24	3	216	59	2	2

Tabla 4

Respecto al ejemplo 2, contaminaciones de metal tras la purificación, datos en pptw																	
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V	Ag
	12	2	1	2	0	1	1	0	12	1	1	0	0	12	0	0	0
	3	1	0	4	1	3	0	0	15	2	3	1	0	9	1	0	0
	2	0	1	7	3	2	1	1	5	0	1	2	1	3	1	1	0
	9	1	2	1	2	1	0	0	2	0	2	0	0	12	2	0	0
	8	2	0	3	1	0	2	0	5	1	1	0	2	6	0	0	0
	6	0	1	4	2	1	1	0	9	2	3	1	1	3	1	1	0
	4	1	2	2	1	2	1	0	12	2	0	0	1	1	2	0	0
	9	2	3	1	2	1	3	0	14	1	1	1	0	2	1	1	2
Cuantila 25 %	4	1	1	2	1	1	1	0	5	1	1	0	0	3	1	0	0
Mediana	7	1	1	3	2	1	1	0	11	1	1	1	1	5	1	0	0
Valor medio	7	1	1	3	2	1	1	0	9	1	2	1	1	6	1	0	0
Cuantila 75 %	9	2	2	4	2	2	1	0	13	2	2	1	1	10	1	1	0

Tabla 5

Respecto al ejemplo 3, contaminaciones de metal antes de la purificación, datos en pptw																	
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V	
	9000	20	2	185	145	88	3	1	210	400	188	15	2	210	45	0	
	8550	15	4	155	122	120	4	2	220	250	123	12	4	156	56	2	
	4550	10	5	135	166	134	2	1	190	450	134	24	2	145	67	3	
	2300	5	2	210	177	187	6	0	234	350	165	45	0	122	23	1	
	6700	23	1	110	123	145	4	2	250	340	210	55	1	234	45	1	

ES 2 564 377 T3

Respecto al ejemplo 3, contaminaciones de metal antes de la purificación, datos en pptw																
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V
	4502	22	5	165	169	110	2	0	123	125	67	9	5	125	21	2
	4360	17	2	235	135	89	1	3	210	465	145	13	0	210	48	3
	6700	19	3	110	189	210	3	0	230	365	167	34	1	267	66	1
Cuantila 25 %	4467	14	2	129	132	105	2	0	205	318	131	13	1	140	40	1
Mediana	5625	18	3	160	156	127	3	1	215	363	156	20	2	183	47	2
Valor medio	5833	16	3	163	153	135	3	1	208	342	150	26	2	184	46	2
Cuantila 75 %	7163	21	4	191	171	156	4	2	231	413	172	37	3	216	59	2

Tabla 6

Respecto al ejemplo 3, contaminaciones de metal tras la purificación, datos en pptw																
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V
	12	2	1	2	0	1	1	0	12	1	1	0	0	12	0	0
	3	1	0	4	1	3	0	0	15	2	3	1	0	9	1	0
	2	0	1	7	3	2	1	1	5	0	1	2	1	3	1	1
	9	1	2	1	2	1	0	0	2	0	2	0	0	12	2	0
	8	2	0	3	1	0	2	0	5	1	1	0	2	6	0	0
	6	0	1	4	2	1	1	0	9	2	1	1	1	3	1	1
	4	1	2	2	1	2	1	0	12	2	3	0	1	1	2	0
	9	2	3	1	2	1	3	0	14	1	1	1	0	2	1	1
Cuantila 25 %	4	1	1	2	1	1	1	0	5	1	1	0	0	3	1	0
Mediana	7	1	1	3	2	1	1	0	11	1	1	1	1	5	1	0
Valor medio	7	1	1	3	2	1	1	0	9	1	2	1	1	6	1	0

Respecto al ejemplo 3, contaminaciones de metal tras la purificación, datos en pptw																
	Fe	Cr	Ni	Na	Zn	Al	Cu	Mo	Ti	W	K	Co	Mn	Ca	Mg	V
Cuantila 75 %	9	2	2	4	2	2	1	0	13	2	2	1	1	10	1	1

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la obtención de fragmentos de silicio policristalinos, que comprende puesta a disposición de una vara de silicio policristalina, desmenuzado de la vara de silicio policristalina en fragmentos cúbicos, purificación de los fragmentos de silicio policristalinos, caracterizado por que para el desmenuzado se emplea una trituradora de cilindro de puntas con al menos un cilindro de puntas, basándose el cilindro de puntas, al menos uno, en fases de W_2C .
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, comprendiendo la purificación de los fragmentos de silicio policristalinos los siguientes pasos: purificación previa en HF, HCl y H_2O_2 ; lavado con agua de alta pureza; purificación principal por medio de HF/ HNO_3 en circuito de ácido separado de la purificación previa; lavado con agua de alta pureza; hidrofiliación con agua de ozono; secado con aire de alta pureza; refrigeración con aire de alta pureza.