

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 529**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/037** (2006.01)

**B01D 1/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2012 E 12806494 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2797840**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de purificación de silicio**

30 Prioridad:

**27.12.2011 FR 1162469**

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

**17.10.2016**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment le Ponant D, 25 rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BONINO, OLIVIER y  
PELLETIER, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 586 529 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 y dispositivo de purificación de silicio

5 La invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo de purificación del silicio.

La fabricación de dispositivos fotovoltaicos o electrónicos precisa la utilización de silicio muy puro. El silicio metalúrgico comprende demasiadas impurezas para dichas aplicaciones, y en particular una concentración excesiva de fósforo, de boro y de algunos elementos metálicos como hierro, aluminio, cobre, titanio, etc.

10 Es la razón por la que se han implementado en el estado de la técnica procedimientos de purificación del silicio.

Un primer procedimiento existente consiste en una purificación por vía gaseosa. Este procedimiento presenta el inconveniente de un coste muy alto.

15 El documento WO 2010/126067 describe un procedimiento de purificación del silicio que comprende una etapa de purificación de fósforo mediante irradiación con un cañón de electrones. Este procedimiento también presenta el inconveniente de un coste muy alto.

20 El documento WO 2011/033188 describe otro procedimiento de purificación del silicio que consiste en aplicar un gradiente térmico al silicio fundido en un entorno de presión reducida.

Esta última solución presenta el inconveniente de precisar para la purificación del silicio de fósforo unos periodos de tratamiento muy grandes.

25 El documento US 6036932 describe un dispositivo para purificar el silicio en el que el silicio que hay que purificar se dispone en la parte superior del dispositivo, se calienta y a continuación se transporta por capilaridad a lo largo de una fibra. Se baja la presión en el interior del dispositivo y de este modo se purifica el silicio mientras se transporta dentro y/o sobre la fibra. Por último, el silicio purificado se vierte en una bandeja colectora en la parte inferior del dispositivo. El simple transporte por capilaridad a lo largo de una fibra no permite alcanzar una alta purificación.

30 El documento WO 2008/064738 describe igualmente un dispositivo para purificar el silicio con vistas a una aplicación para un dispositivo fotovoltaico. El dispositivo de purificación comprende un dispositivo aguas arriba que prepara el silicio, el cual se funde en un crisol y a continuación se conduce a un recinto de baja presión mediante un conducto. En este recinto de baja presión, el silicio se somete a una purificación por el fenómeno de evaporación. Finalmente, se enfría el silicio y se recupera en la parte inferior del recinto. Esta solución sigue siendo insuficiente para alcanzar una purificación satisfactoria.

35 De este modo, el objeto de la invención es proponer una solución de purificación del silicio, eficaz y a bajo coste, compatible con una aplicación en el sector fotovoltaico.

40 Para ello, la invención se basa en un dispositivo de purificación de silicio fundido, que comprende un recinto que comprende un crisol para almacenar el silicio fundido y un dispositivo de calentamiento para calentar el silicio fundido contenido en el crisol, estando el recinto equipado con un dispositivo para reducir drásticamente la presión en el interior del recinto, caracterizado por que comprende al menos un evaporador dispuesto en el interior del recinto para recibir una parte del silicio fundido, de modo que el silicio fundido presente una gran interfase con el vapor a baja presión presente en el interior del recinto para favorecer y acelerar la purificación del silicio fundido, y por que comprende al menos un dispositivo de renovación del silicio fundido en el al menos un evaporador.

45 El dispositivo de purificación de silicio fundido puede comprender al menos un dispositivo de calentamiento para calentar el silicio fundido contenido en el al menos un evaporador.

50 El dispositivo de purificación puede comprender un crisol de vertido fijo situado por encima de al menos un evaporador fijo que permite el flujo del silicio fundido purificándolo hasta una bandeja colectora.

55 El dispositivo de purificación puede comprender al menos un componente móvil que permite varias circulaciones del silicio fundido en el al menos un evaporador.

60 De este modo, el dispositivo de renovación del silicio fundido en el al menos un evaporador puede permitir la renovación o la circulación, parcial o total, del silicio fundido en el al menos un evaporador. El silicio fundido puede, por lo tanto, permanecer o pasar varias veces por el mismo evaporador durante un mismo ciclo de purificación, para finalmente aumentar su purificación total.

65 El dispositivo de purificación puede comprender al menos un crisol en la parte inferior del recinto, y al menos un evaporador móvil entre una posición superior fuera del crisol y una posición inferior en la que aquel está al menos parcialmente dispuesto en el interior del crisol.

El dispositivo de purificación puede comprender al menos un crisol de vertido móvil entre una posición superior fuera del crisol en la que este está adaptado para verter material fundido sobre un evaporador y una posición inferior en la que este está al menos parcialmente dispuesto en el interior del crisol.

5 El dispositivo de purificación puede comprender un evaporador móvil o un crisol de vertido móvil y puede comprender un eje que atraviesa el recinto por una abertura estanca y un motor fuera del recinto que actúa sobre el eje para hacer que se mueva el accionamiento del evaporador móvil o el crisol de vertido móvil.

10 El dispositivo de calentamiento para calentar el silicio fundido contenido en el crisol y/o un dispositivo de calentamiento para calentar el silicio fundido contenido en al menos un evaporador pueden ser de tipo resistivo o inductivo, o inductivo con una frecuencia de inducción comprendida entre 50 Hz y 300 MHz inclusive.

El dispositivo de purificación puede comprender un dispositivo de agitación del silicio fundido presente en el crisol.

15 El dispositivo de purificación puede comprender al menos un evaporador que comprende varias placas horizontales o inclinadas al menos parcialmente superpuestas.

20 La invención también se refiere a un procedimiento de purificación de silicio fundido dispuesto en un dispositivo de purificación como se ha descrito con anterioridad, que comprende una etapa de calentamiento y fusión del silicio fundido presente en un crisol del dispositivo de purificación y de reducción de la presión en el interior del recinto del dispositivo de purificación, caracterizado por que comprende una etapa de posicionamiento de al menos una parte del silicio fundido desde el crisol hacia un evaporador.

25 La temperatura del silicio fundido se puede mantener superior o igual a 1.500 °C y la presión dentro del recinto del dispositivo de purificación se puede reducir a un valor inferior o igual a 1 Pascal.

30 El procedimiento de purificación de silicio fundido puede comprender una etapa de purificación del silicio fundido, en particular su desfosforación, que comprende una repetición del posicionamiento y a continuación renovación de una cantidad del silicio fundido sobre al menos un evaporador a partir del silicio fundido presente en el crisol del dispositivo de purificación.

35 La etapa de purificación puede comprender una etapa de renovación total o parcial del silicio fundido presente sobre al menos un evaporador mediante la inmersión de este al menos un evaporador dentro del crisol del dispositivo de purificación o mediante la inmersión de al menos un crisol de vertido dentro del crisol del dispositivo de purificación y a continuación el vertido progresivo de su contenido sobre al menos un evaporador.

La etapa de purificación del silicio fundido puede comprender una etapa de evaporación de las impurezas del material fundido presente sobre el evaporador.

40 La velocidad de inmersión y de retirada del evaporador o del crisol de vertido puede estar comprendida entre 0,5 mm/s y 10 cm/s, o entre 1 mm/s y 1 cm/s.

45 El procedimiento de purificación de silicio fundido puede comprender una etapa de calentamiento del silicio fundido presente sobre el evaporador fuera del crisol.

Estos objetos, características y ventajas de la presente invención se expondrán en detalle en la siguiente descripción de unas formas particulares de realización hechas a título no limitativo, en relación con las figuras adjuntas, en las que:

50 la figura 1 representa de manera esquemática un dispositivo de purificación del silicio de acuerdo con una primera forma de realización de la invención.

55 La figura 2 representa de manera esquemática el dispositivo de purificación del silicio en una segunda configuración de acuerdo con la primera forma de realización de la invención.

La figura 3 representa de manera esquemática un dispositivo de purificación del silicio de acuerdo con una segunda forma de realización de la invención.

60 La figura 4 representa de manera esquemática un dispositivo de purificación del silicio de acuerdo con una variante de la segunda forma de realización de la invención.

La figura 5 representa de manera esquemática un dispositivo de purificación del silicio de acuerdo con una tercera forma de realización de la invención.

65 La figura 6 representa de manera esquemática un dispositivo de purificación del silicio de acuerdo con una primera variante de la tercera forma de realización de la invención.

La figura 7 representa de manera esquemática un dispositivo de purificación del silicio de acuerdo con otra variante de la tercera forma de realización de la invención.

5 Las figuras 8 a 11 representan de manera esquemática diferentes evaporadores compatibles con un dispositivo de purificación de acuerdo con la invención.

Las figuras 12a a 12b representan de manera esquemática, respectivamente en una vista desde arriba y en sección de lado, otro evaporador compatible con un dispositivo de purificación de acuerdo con la invención.

10 La figura 13 representa de manera esquemática la implementación de un procedimiento de purificación del silicio de acuerdo con una forma de realización de la invención.

La figura 14 representa igualmente de forma esquemática la implementación del procedimiento de purificación del silicio de acuerdo con una forma de realización de la invención.

15 Para facilitar la comprensión de la descripción que viene a continuación, se utilizarán las mismas referencias para los elementos similares o equivalentes en las diferentes formas y variantes de realización.

20 De este modo, las figuras 1 y 2 ilustran un dispositivo de purificación 20 del silicio de acuerdo con una primera forma de realización. Este dispositivo de purificación 20 del silicio comprende una parte inferior 1 destinada a recibir un baño de silicio fundido, y una parte superior denominada evaporador 10 destinada a recibir una parte del silicio fundido para favorecer la evaporación de las impurezas que hay que evacuar, como el fósforo, con el fin de purificar el silicio. Estas dos partes, superior e inferior, están dispuestas en un mismo recinto 21 estanco que comprende un dispositivo 22 para hacer el vacío en el interior del recinto 21, lo que permite reducir de forma continua la presión dentro del recinto (grupo de vacío, de bombeo).

La parte inferior 1 del dispositivo de purificación del silicio comprende un crisol 2 que forma una bandeja de recepción para un baño 5 de silicio. Este crisol 2 puede eventualmente disponerse en un contra-crisol 3 y/o un aislante. El crisol puede, por ejemplo, ser de grafito, o de cualquier otro material adaptado para contener silicio fundido. El crisol 2 está, además, asociado a un dispositivo de calentamiento 4, adaptado para subir la temperatura del silicio 5 dispuesto en el crisol 2 por encima de 1.500 °C. De este modo, a título de ejemplo, puede contenerse una carga de 28 kg de silicio metalúrgico dentro de un crisol de grafito de geometría cilíndrica con un radio interior de 15 cm y de 25 cm de altura, rodeado en los lados y en el fondo por un aislante de aproximadamente 1 cm de fieltro de grafito. El dispositivo de calentamiento 4 del crisol 2 comprende, por ejemplo, una espira de inducción que rodea el crisol y el eventual aislante, con una geometría cilíndrica (en espiral), y contenida dentro del recinto 21 en vacío del dispositivo. La frecuencia de inducción seleccionada es de 420 Hz, pero en una variante puede estar comprendida entre 50 y 100.000 Hz inclusive, y de preferencia entre 50 y 1.000 Hz. Hay que señalar que el dispositivo de calentamiento por inducción permite además crear una agitación del baño de silicio 5 favorable para su desfosforación al vacío. Sin embargo, se puede prever un sistema de agitación específico en sustitución o como complemento.

El evaporador 10 tiene como función evaporar las impurezas del silicio, como el fósforo, para separarlas del silicio. Para ello, este se caracteriza por el hecho de que crea una gran interfase entre el silicio líquido que hay que purificar y el vapor a muy baja presión del recinto 21, con el fin de optimizar la cantidad de fósforo que suelta el silicio debido a la diferencia de tensión de vapor entre el fósforo y el silicio. De manera similar, otros elementos también se separan del silicio en el evaporador. Este evaporador cumple de esta manera una función de evaporación de ciertas impurezas contenidas en el silicio, de acuerdo con una velocidad y un rendimiento significativamente superior a un fenómeno de evaporación que puede producirse en la superficie del simple baño de silicio 5 como el contenido dentro del crisol 2 ya que la interfase silicio líquido / vapor es más grande y la temperatura en el evaporador puede ser más alta.

En esta forma de realización, el evaporador 10 es móvil en traslación vertical con respecto al crisol 2, de modo que se puede bajar dentro del baño de silicio 5 contenido dentro del crisol 2 en su posición inferior, ilustrada en la figura 2. A continuación, el evaporador vuelve a subir fuera del crisol 2, cargado con silicio fundido, en su posición superior ilustrada en la figura 1. En la posición inferior, la parte inferior del evaporador se puede localizar justo por encima del fondo del crisol, y en la posición superior, la parte inferior del evaporador puede encontrarse a aproximadamente 15 cm por encima del crisol. El evaporador 10 es móvil por medio de un dispositivo motorizado dispuesto fuera del recinto 21, no representado, lo que permite generar los movimientos de traslación vertical del evaporador a través de un eje 17 solidario con el evaporador 10 y que pasa a través de una abertura 27 estanca del recinto 21.

60 Este movimiento del evaporador 10 permite llenar o recubrir con silicio fundido sus bandejas 12 horizontales, de manera más particular representadas en las figuras 8a y 8b, que forman unos depósitos de gran superficie. De acuerdo con una realización, el evaporador comprende un apilamiento de placas 12 superpuestas cada 2 cm y unidas por un eje 17, presentando cada placa una forma de discos con un radio de 10 cm y con un espesor de 1 cm. Las placas son horizontales, terminadas en su borde por un escalón del orden de un milímetro formando de este modo un depósito que permite contener silicio líquido.

- 5 El evaporador 10 está, de manera ventajosa, asociado a un dispositivo de calentamiento 14, preparado en la parte superior del recinto 2, con el fin de permitir calentar el silicio presente sobre el evaporador cuando este último está fuera del crisol 2 en su posición superior, y de este modo favorecer el fenómeno de evaporación explicado con anterioridad. Este dispositivo de calentamiento 14 se puede realizar igualmente con una espira de inducción, contenida en la parte superior del recinto, con una geometría cilíndrica (en espiral), de modo que rodee al evaporador cuando está localizado en la posición superior. La frecuencia de inducción es de 10 kHz, y en una variante puede estar comprendida entre 2 kHz y 300 MHz inclusive. Como para el crisol, 2, el evaporador puede ser, por ejemplo, de grafito.
- 10 En una variante, los dos dispositivos de calentamiento 4, 14 de la parte inferior y la parte superior del dispositivo de purificación de silicio pueden adoptar cualquier otra forma distinta de la descrita con anterioridad. En particular, pueden ser de tipo resistivo, o inductivo con otras frecuencias de inducción distintas de las mencionadas. Además, en el caso de un calentamiento por inducción, el dispositivo de calentamiento 4, 14 puede estar en el exterior o en el interior del recinto que hay que calentar. De acuerdo con una variante de realización, resulta ventajoso prever una espira de inducción aislada térmicamente del evaporador para minimizar las pérdidas térmicas por radiación. Se puede prever para ello disponer un fieltro de grafito entre las espiras y el evaporador. El dispositivo de calentamiento 14 por inducción del evaporador 10 se puede acoplar a un susceptor para transmitir el calor. Se puede realizar directamente en el cuerpo del evaporador. Los dos dispositivos de calentamiento 4, 14 mencionados pueden ser distintos o en una variante pertenecer a un único y mismo dispositivo de calentamiento, lo que puede opcionalmente ofrecer diferentes potencias de calentamiento en las dos zonas superior e inferior del recinto 21.
- 15 El recinto 21 puede estar, además, equipado con al menos una entrada y una salida adicionales, distintas o no, no representadas en las figuras 1 y 2, para una alimentación automatizada con silicio líquido que hay que purificar, por una parte, y la recuperación del silicio purificado, por otra parte. Para ello, esta puede por ejemplo estar equipada con una esclusa de entrada-salida. En una variante, se puede prever una introducción del silicio que hay que purificar en forma sólida. También se puede prever abrir el recinto para cargar el silicio, volver a cerrarlo para a continuación realizar la purificación y, por último, volver a abrirlo para recuperar el silicio purificado.
- 20 De manera ventajosa, también se puede prever un colector de grafito (no representado) dentro del recinto para recuperar el vapor de silicio, evaporado durante la purificación, en forma de condensados. Este colector se puede colocar entre la espira/el aislante térmico y el evaporador, así como por encima del evaporador. Su forma se puede optimizar para recuperar en la parte inferior el silicio que fluye en un recuperador.
- 25 Las figuras 3 y 4 ilustran una segunda forma de realización de la invención, en la que el dispositivo de purificación 20 del silicio se diferencia de la forma de realización anterior por que comprende dos evaporadores 10, 10' móviles en traslación en el mismo recinto 21, adaptados para bajar al interior del propio crisol 2 o para encontrarse por encima y fuera de este crisol 2. Las dos realizaciones de estas dos figuras representan dos variantes de realización. En la primera realización de la figura 3, se prevé un único dispositivo de calentamiento 14 en la parte superior del recinto 21, que calienta los dos evaporadores 10, 10', cuando estos están en la posición superior. En la variante de la figura 4, se prevén dos dispositivos de calentamiento distintos 14, 14' en la parte superior del recinto 21, para respectivamente calentar de forma independiente cada uno de los dos evaporadores 10, 10'. En una variante, también se puede considerar cualquier otro número de evaporadores, superior a 2, en el recinto 21. Hay que señalar que los movimientos de los dos evaporadores pueden ser coordinados (en fase o en desfase, por ejemplo) o completamente independientes.
- 30 En las formas de realización descritas con anterioridad, la alimentación y la renovación del silicio sobre el o los evaporador(es) se obtienen, por lo tanto, por la movilidad de este o estos evaporador(es), en particular por su posibilidad de inmersión en el interior del crisol.
- 35 Las figuras 5 a 6 ilustran una tercera forma de realización de la invención, en la que el dispositivo de purificación 20 comprende un crisol de vertido 15, móvil en traslación vertical entre una posición superior, en la que se puede verter silicio sobre el evaporador 10, el cual es fijo en esta realización, y una posición inferior en el interior del crisol 2 con el fin de llenar su volumen de almacenamiento de silicio fundido. En el ejemplo ilustrado, el crisol presenta uno o varios orificios en su parte interior por los cuales puede fluir el silicio líquido. De este modo, el flujo sobre el evaporador puede tener lugar no solo en la posición superior sino también durante el desplazamiento del crisol de vertido. En una variante, el crisol de vertido puede no presentar ningún orificio: puede entonces estar asociado a un mecanismo de oscilación para permitir el flujo del silicio por la parte superior del crisol de vertido. En una variante no representada, se pueden acumular varios crisoles de vertido 15.
- 40 El dispositivo de purificación representado en la figura 6 se diferencia muy ligeramente de la realización ilustrada en la figura 5 por la forma del pico de vertido y la forma del evaporador.
- 45 La variante de realización ilustrada en la figura 7 comprende un crisol de vertido 15 fijo y de mayor tamaño, que se parece al crisol 2 de las formas de realización anteriores. Este vierte progresivamente el silicio fundido sobre el evaporador 10 que lo conduce lentamente hasta una simple bandeja colectora 32 situada en la parte inferior, y que almacena el silicio 35. Un componente 18 es móvil entre una posición inferior en la que puede recuperar el silicio
- 50
- 55
- 60
- 65

fundido en el interior de la bandeja colectora 32 y una posición superior en la que puede verter su contenido dentro del crisol de vertido 15. Este componente 18 móvil puede de manera ventajosa presentarse con la forma de un crisol provisto de un medio de calentamiento para mantener el silicio líquido. De este modo, permite implementar una circulación ininterrumpida de silicio fundido sobre el evaporador 10.

Como se ha visto con anterioridad, la solución escogida utiliza al menos un evaporador, distinto del crisol 2 o del crisol de vertido 15 de almacenamiento de un baño de silicio, que genera una gran interfase entre el silicio líquido y el vapor a baja presión del recinto 21, para obtener un eficaz efecto de evaporación de las impurezas. Este enfoque permite aumentar extraordinariamente la velocidad de desfosforación con respecto a un único baño de silicio líquido contenido dentro de un crisol.

Por otra parte, el dispositivo comprende un componente móvil que permite la recirculación o la renovación del silicio fundido sobre el evaporador. Dicha solución permite minimizar las dimensiones del evaporador y de su superficie activa puesto que se puede obtener el resultado deseado, en términos de purificación del silicio, fijando las iteraciones (recirculación, renovación) del silicio sobre un evaporador tantas veces como sea necesario. De este modo, el silicio puede pasar varias veces por el mismo evaporador durante un ciclo de purificación. Con una superficie de evaporador constante, se puede obtener un índice de pureza modulable para el silicio, y en particular el contenido de fósforo deseado, simplemente jugando con el tiempo de tratamiento y, por lo tanto, indirectamente con el número de recirculaciones del silicio fundido sobre el evaporador. De este modo, este enfoque permite obtener una purificación muy grande con un dispositivo de pequeñas dimensiones.

El evaporador puede adoptar diferentes formas. Las figuras 8 a 12a-12b ilustran para ello de forma esquemática varias realizaciones posibles de un evaporador. Cada uno de estos se puede utilizar en todas las formas de realización del dispositivo de purificación 20 descrito con anterioridad.

La figura 8a representa el evaporador utilizado en las formas de realización descritas con anterioridad en referencia a las figuras 1 a 4, el cual comprende unas placas 12 horizontales superpuestas que forman unos depósitos de almacenamiento de silicio. La figura 8b muestra una vista en sección de algunas placas 12 horizontales que forman unos depósitos, delimitados por unos rebordes 11. La figura 9 representa una variante en la que las placas 12 están inclinadas, y en la que su extremo comprende un reborde 11. En la variante de la figura 10, estos rebordes 11 se suprimen. La figura 11 representa otra variante que comprende una alternancia de placas 12 con inclinación opuesta, lo que permite formar unas rampas de guiado para un largo flujo del silicio hasta la parte inferior de la placa inferior, antes de que vuelva al crisol. Las figuras 12a y 12b representan una última variante de forma cilíndrica, que presenta una superficie plana que tiene unos obstáculos circulares.

En cualquier caso, la geometría del evaporador se selecciona, por lo tanto, para obtener una gran interfase entre el silicio que contiene y el vapor del recinto, durante un tiempo suficiente para obtener una purificación seleccionada. Para ello, el evaporador puede finalmente comprender las siguientes características:

- formación de un largo flujo o gran superficie de almacenamiento del silicio, mediante la utilización de varios niveles superpuestos, formando unas superficies planas o inclinadas, con eventualmente obstáculos, deflectores, depósitos de vertido, canales, etc., para ralentizar un flujo o difundir el silicio. Para ello, las soluciones consideradas con anterioridad se basan en unas placas horizontales que permiten un almacenamiento de gran superficie, o sobre unas placas inclinadas que permiten un lento flujo del silicio de placa en placa;
- de este modo, el evaporador comprende al menos una placa que puede contener un espesor de silicio pequeño en comparación con la superficie superior de esta cantidad de silicio, que de este modo se presenta en forma de una película o de una fina capa de materia;
- el evaporador también prevé un retorno final del silicio hacia el crisol, bien mediante un flujo directo o bien mediante cualquier medio indirecto.

Naturalmente, se pueden imaginar otras formas de realización de un dispositivo de purificación, en particular combinando de forma diferente los diferentes componentes expuestos con anterioridad. Además, se puede imaginar cualquier otra movilidad de un evaporador o de un crisol de vertido, no necesariamente en simple traslación, aunque esta solución presenta la ventaja de la simplicidad. Además, se puede implementar cualquier otro dispositivo que permita renovar periódicamente una cierta cantidad de silicio sobre un evaporador, realizando una transferencia de silicio entre un crisol y un evaporador.

A continuación se va a detallar el funcionamiento de un dispositivo de purificación del silicio tal como se ha descrito con anterioridad. Este permite la implementación de un procedimiento ventajoso de purificación, ilustrado de forma esquemática en las figuras 13 y 14.

En una etapa previa E0, se introduce una cierta cantidad de silicio dentro del dispositivo de purificación 20, mediante un dispositivo de introducción 23. Este silicio se puede introducir en forma sólida, o líquida, eventualmente ya a una alta temperatura. Esta introducción se hace de manera ventajosa dentro de un crisol 2, que puede mantenerse caliente para optimizar la productividad del dispositivo evitando las bajadas y luego las subidas de temperatura.

Cuando se termina esta introducción de silicio, el procedimiento comprende una etapa E1 que consiste en llevar al dispositivo a una alta temperatura, para obtener un baño 5 de silicio fundido, y mantenido en este estado líquido. De este modo, la temperatura del baño de silicio presente en el crisol se mantiene superior a la temperatura de fusión del silicio (1.420 °C), y de manera ventajosa superior a 1.500 °C.

5 En paralelo, la presión dentro del recinto 21 del dispositivo se reduce drásticamente, por debajo de un valor máximo de funcionamiento. Este valor máximo de la presión de vapor es inferior a 1 Pascal y de manera ventajosa inferior o igual a 0,1 Pascal.

10 Cuando se alcanzan las anteriores condiciones, se inicia la etapa de purificación E2 del silicio, y en particular su desfosforación. Esta etapa consiste en una repetición de fases de tratamiento del silicio en el o en los evaporador(es). En cada fase de tratamiento, todo o parte del silicio introducido dentro del dispositivo de purificación se reparte sobre las placas de un evaporador. Durante su permanencia sobre el evaporador, el silicio se va a purificar extraordinariamente, debido a su gran superficie en contacto con el vapor a muy baja presión del recinto 21 del dispositivo y a la temperatura elevada del silicio líquido sobre el evaporador, como se ha explicado con anterioridad.

15 Entre cada fase de tratamiento, el procedimiento de purificación comprende una etapa E21 de renovación total o parcial del silicio presente sobre el evaporador 10. Esta renovación se obtiene bien mediante la inmersión de uno o varios evaporador(es) en el interior del crisol que contiene el baño de silicio, o bien mediante la inmersión de uno o varios crisol(es) de vertido, o bien mediante cualquier otro dispositivo equivalente que permita la transferencia de al menos una parte del silicio de un baño de almacenamiento hacia el evaporador. La inmersión de un componente dentro del baño de silicio durante esta etapa presenta la ventaja de inducir un efecto adicional de agitación del baño de silicio, favorable para su tratamiento. En una variante, también se puede utilizar cualquier otro dispositivo de agitación, que funcione por ejemplo por inducción. Esta agitación aumenta el fenómeno de purificación del silicio presente en el crisol.

20 Después de esta inmersión, o de manera más general después de la transferencia de silicio sobre el evaporador, se realiza una etapa de evaporación E22 de las impurezas del silicio presente sobre el evaporador (el eventual componente sumergido vuelve a salir fuera del crisol). En el caso de la inmersión de uno o varios evaporador(es), una parte del silicio líquido queda sobre las placas 12 del evaporador durante su ascenso. En el caso de la inmersión de un pico de vertido, una parte del silicio vuelve a subir a este pico de vertido, y se vierte progresivamente sobre las placas del evaporador. Las velocidades de inmersión y de retirada del evaporador o del crisol de vertido del baño de silicio son tales que no provocan ninguna proyección de silicio líquido fuera de las herramientas previstas para recuperar el silicio líquido. Para ello, estas velocidades de inmersión y de retirada están, de preferencia, comprendidas entre 0,5 mm/s y 10 cm/s, y de manera ventajosa entre 1 mm/s y 1 cm/s.

30 En el ejemplo de implementación descrito en referencia a las figuras 1 y 2, el evaporador se puede desplazar en traslación vertical a una velocidad de 3cm/s, y puede quedarse en la posición superior 30 segundos antes de una nueva inmersión.

40 Durante esta fase de tratamiento, el procedimiento de purificación comprende de manera ventajosa otra etapa de calentamiento E23 del silicio presente sobre el evaporador fuera del crisol, mediante un dispositivo de calentamiento 14 en la parte superior del recinto mencionado con anterioridad. Este calentamiento permite de manera ventajosa mantener una temperatura del silicio sobre el evaporador superior a 1.500 °C, e incluso superior, y de este modo permite acelerar la cinética de purificación. Cuanto más alta sea esta temperatura, mayor será la cinética de purificación.

45 Durante toda esta etapa de purificación E2, el calentamiento del crisol 2, y eventualmente del evaporador, se regula de modo que mantenga el silicio líquido dentro del crisol 2 próximo a una temperatura media que se puede fijar, por ejemplo, a 1.630 °C, y en cualquier caso superior o igual a 1.420 °C, temperatura de fusión del silicio.

50 El tiempo de tratamiento se define previamente en función del resultado deseado, en particular de la desfosforación buscada. Cuando este tratamiento se considera suficiente, se detienen las fases de tratamiento descritas con anterioridad, se termina la etapa de purificación E2. En el caso de un evaporador de un evaporador o crisol de vertido móvil, este componente se vuelve a situar fuera del baño de silicio.

55 Cuando se termina la etapa de purificación E2, se reduce la temperatura del silicio a una temperatura de colada, por ejemplo de 1.500 °C, para iniciar una etapa de salida E3 del silicio purificado del recinto del dispositivo de purificación. El silicio puede, por ejemplo, colarse dentro de una lingotera. En una variante, esta colada se puede realizar en el interior del recinto.

60 La figura 14 ilustra, por ejemplo, una realización particular de esta etapa de salida E3 del silicio. Esta etapa se implementa por medio de un dispositivo de purificación de silicio que comprende un crisol montado sobre un bloque oscilante, para adoptar una posición inclinada que permite la colada del silicio líquido purificado. Esta colada puede hacerse dentro de una lingotera 33.

65

En una variante, la solidificación del silicio se puede realizar directamente dentro del crisol, de manera controlada, por ejemplo por medio de unos dispositivos de calentamiento del recinto, para controlar los fenómenos de dilatación del silicio.

- 5 Este procedimiento de purificación de silicio se puede implementar por medio de un único recinto 21, como los ilustrados en las figuras 1 a 7, o como variante a partir de varios baños de silicio cada uno equipado con uno o varios evaporador(es), en el interior de recintos distintos o de un mismo recinto, con el fin de realizar el tratamiento en cadena en los diferentes baños en serie, como se representa de manera particular en la figura 13.
- 10 El principio descrito con anterioridad se puede aplicar a cualquier cantidad de silicio, pudiendo variar por ejemplo de 200 gramos a 1,5 toneladas de silicio por crisol. Permite obtener un silicio purificado cuyo contenido en fósforo puede ser muy bajo, hasta unos contenidos inferiores o iguales a 0,1 ppm. Naturalmente, este procedimiento actúa sobre varios elementos presentes en el silicio y también permite purificar, además del fósforo, el aluminio, el calcio, el zinc, el estaño, el plomo, el bismuto, el sodio, el magnesio, el manganeso, el potasio, el arsénico...
- 15 La solución escogida presenta, por último, las siguientes ventajas:
- es compatible con una implementación industrial, puesto que permite alcanzar una velocidad satisfactoria para obtener silicio purificado a bajo coste. Por ejemplo, una prueba de utilización de un dispositivo de purificación con un evaporador calentado a aproximadamente 1.750 °C y con una carga de silicio de 15 kg calentada a 1.630 °C
- 20 dentro del crisol, muestra que un tratamiento de 5 horas permite pasar de 15 ppm a 0,3 ppm de fósforo;
- puede funcionar con cualquier estado inicial del silicio, sólido o líquido, y con cualquier tipo de silicio;
  - permite conseguir una purificación del silicio compatible con aplicaciones de tipo fotovoltaico;
  - permite purificar de fósforo el silicio procedente de antiguas células solares;
  - sigue siendo compatible con otros procedimientos de purificación, se puede combinar con otros
- 25 procedimientos.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido, que comprende un recinto (21) que comprende un crisol (2; 15) para almacenar el silicio fundido y un dispositivo de calentamiento (4) para calentar el silicio fundido contenido dentro del crisol, estando el recinto equipado con un dispositivo (22) para reducir drásticamente la presión en el interior del recinto, caracterizado por que comprende al menos un evaporador (10; 10, 10') dispuesto en el interior del recinto para recibir una parte del silicio fundido, de modo que el silicio fundido presente una gran interfase con el vapor a baja presión presente en el interior del recinto (21) para favorecer y acelerar la purificación del silicio fundido y caracterizado por que comprende al menos un dispositivo de renovación o recirculación del silicio fundido en el al menos un evaporador (10; 10, 10').
2. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende al menos un dispositivo de calentamiento (14; 14, 14') para calentar el silicio fundido contenido dentro del al menos un evaporador (10; 10, 10').
3. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que comprende un crisol de vertido (15) fijo situado por encima de al menos un evaporador (10) fijo lo que permite el flujo del silicio fundido purificándolo hasta una bandeja colectora (32).
4. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende al menos un componente (10; 15; 18) móvil lo que permite varias circulaciones del silicio fundido en el al menos un evaporador (10; 10, 10').
5. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende al menos un crisol (2) en la parte inferior del recinto (21) y al menos un evaporador (10; 10, 10') móvil entre una posición superior fuera del crisol (2) y una posición inferior en la que aquel está al menos parcialmente dispuesto en el interior del crisol (2).
6. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por que comprende al menos un crisol de vertido (15) móvil entre una posición superior fuera del crisol (2) en la que está adaptado para verter silicio fundido sobre un evaporador (10) y una posición inferior en la que está al menos parcialmente dispuesto en el interior del crisol (2).
7. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado por que un evaporador (10) móvil o un crisol de vertido (15) móvil comprende un eje (17) que atraviesa el recinto (21) por una abertura estanca (27) y un motor fuera del recinto que actúa sobre el eje (17) para hacer que se mueva el accionamiento del evaporador (10) móvil o el crisol de vertido (15) móvil.
8. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el dispositivo de calentamiento (4) para calentar el silicio fundido contenido dentro del crisol y/o un dispositivo de calentamiento (14; 14, 14') para calentar el silicio fundido contenido dentro del al menos un evaporador (10; 10, 10') es/son de tipo resistivo o inductivo, o inductivo con una frecuencia de inducción comprendida entre 50 Hz y 300 MHz inclusive.
9. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende un dispositivo de agitación del silicio fundido presente en el crisol.
10. Dispositivo de purificación (20) de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende al menos un evaporador (10) que comprende varias placas (12) horizontales o inclinadas al menos parcialmente superpuestas.
11. Procedimiento de purificación de silicio fundido dispuesto en un dispositivo de purificación (20) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa (E1) de calentamiento y fusión del silicio fundido presente dentro de un crisol (2; 15) del dispositivo de purificación (20) y de reducción de la presión en el interior del recinto (21) del dispositivo de purificación (20), caracterizado por que comprende una etapa de posicionamiento de al menos una parte del silicio fundido desde el crisol hacia un evaporador (10) y una etapa de renovación o recirculación (E21) total o parcial del silicio fundido presente sobre al menos un evaporador (10; 10, 10').
12. Procedimiento de purificación de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la temperatura del silicio fundido se mantiene superior o igual a 1.500 °C y por que la presión dentro del recinto (21) del dispositivo de purificación se reduce a un valor inferior o igual a 1 Pascal.
13. Procedimiento de purificación de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, caracterizado por que comprende una etapa de purificación (E2) del silicio fundido, en particular su desfosforación, que comprende una repetición de posicionamiento y a continuación de renovación de una cantidad de silicio fundido sobre al menos un

evaporador (10; 10, 10') a partir del silicio fundido presente dentro del crisol (2; 15) del dispositivo de purificación (20).

- 5 14. Procedimiento de purificación de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la etapa de purificación (E2) comprende una etapa de renovación (E21) total o parcial del silicio fundido presente en al menos un evaporador (10; 10, 10') mediante la inmersión de este al menos un evaporador en el crisol (2) del dispositivo de purificación (20) o mediante la inmersión del al menos un crisol de vertido (15) en el crisol (2) del dispositivo de purificación (20) y a continuación el vertido progresivo de su contenido sobre al menos un evaporador (10; 10, 10').
- 10 15. Procedimiento de purificación de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación anterior, caracterizado por que la etapa de purificación (E2) del silicio fundido comprende una etapa de evaporación (E22) de las impurezas del silicio fundido presente sobre el evaporador (10; 10, 10').
- 15 16. Procedimiento de purificación de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, caracterizado por que la velocidad de inmersión y de retirada del evaporador (10; 10, 10') o del crisol de vertido (15) está comprendida entre 0,5 mm/s y 10 cm/s, o entre 1 mm/s y 1 cm/s.
- 20 17. Procedimiento de purificación de silicio fundido de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 16, caracterizado por que comprende una etapa de calentamiento (E23) del silicio fundido presente sobre el evaporador (10, 10, 10') fuera del crisol.

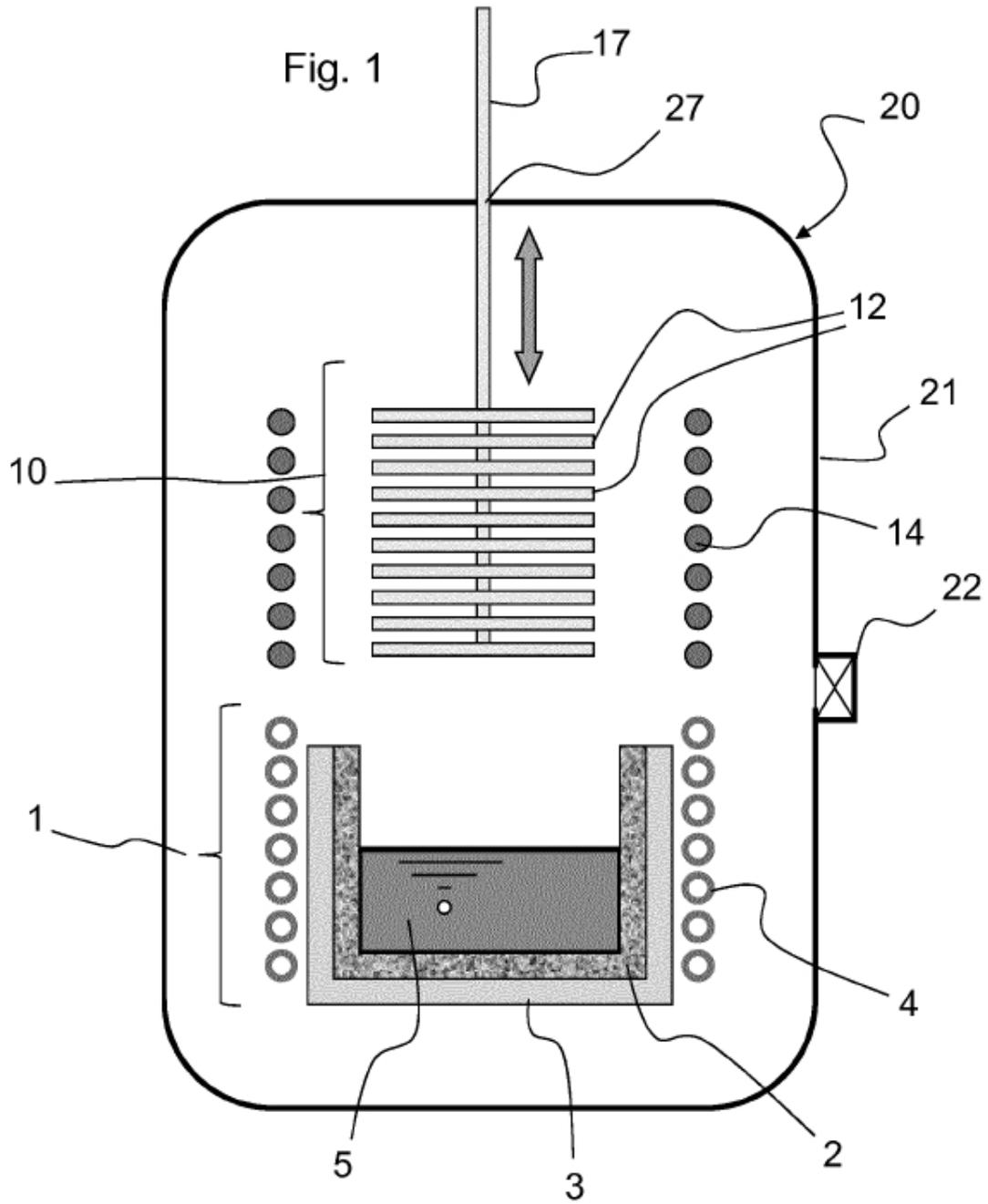
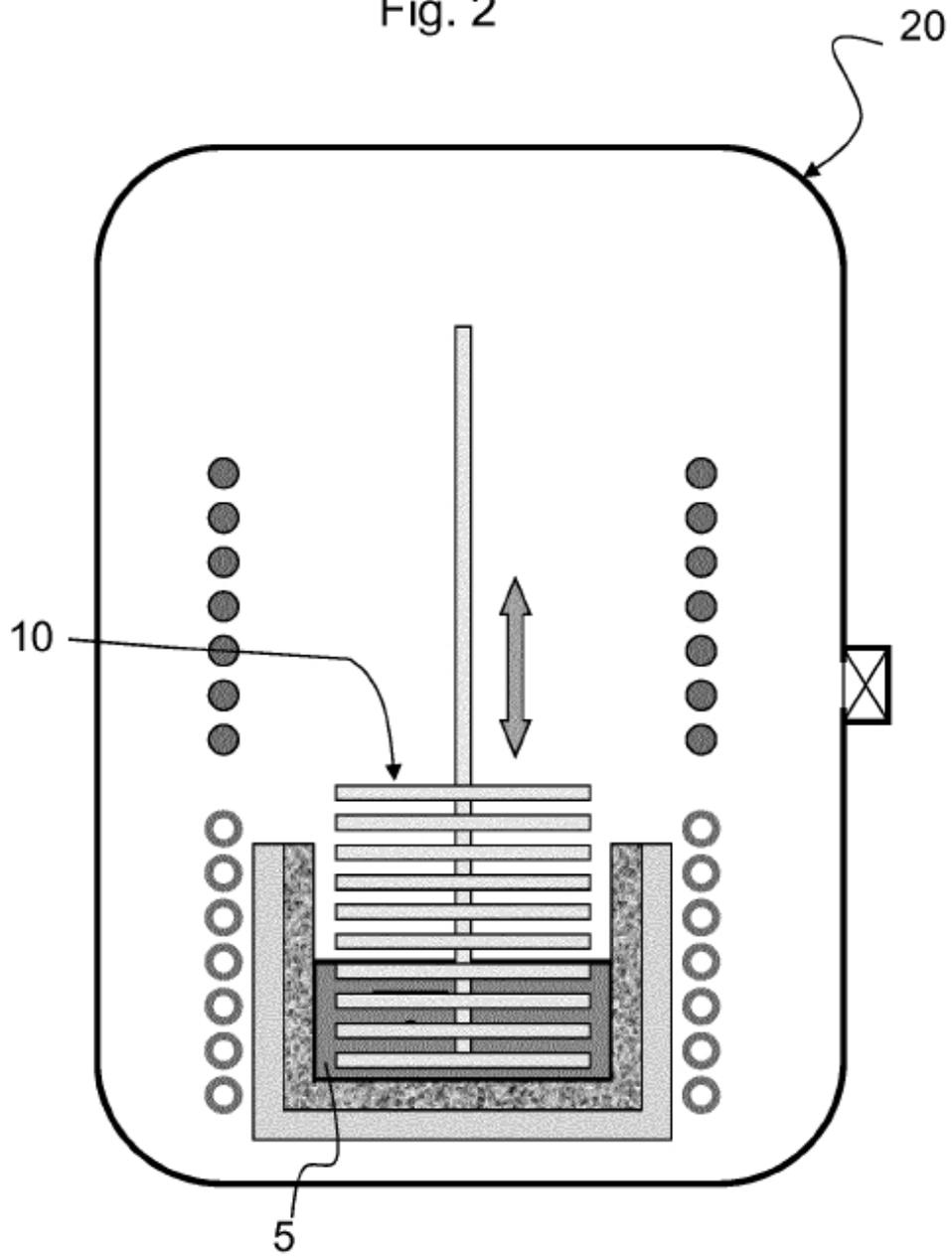
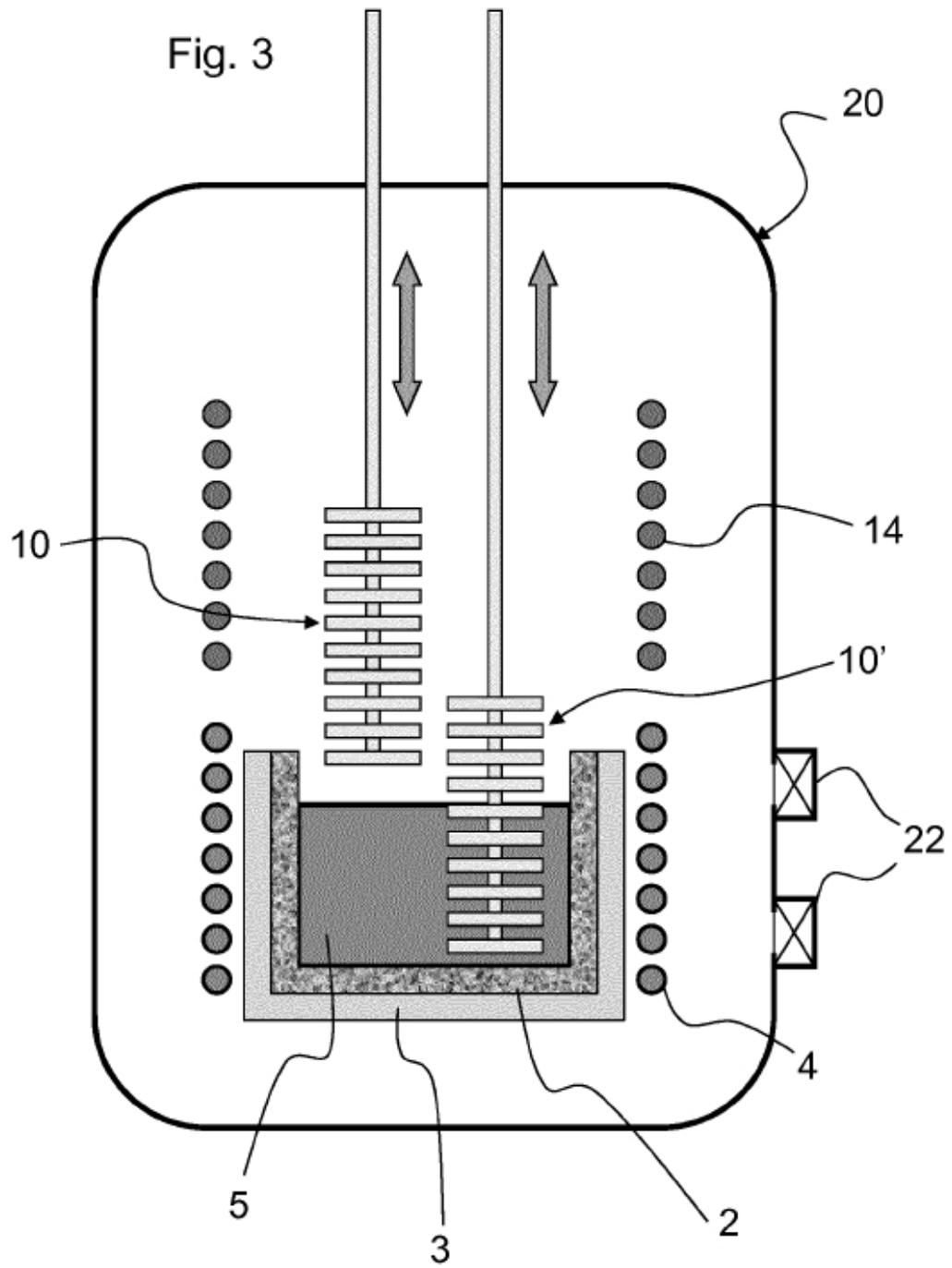


Fig. 2





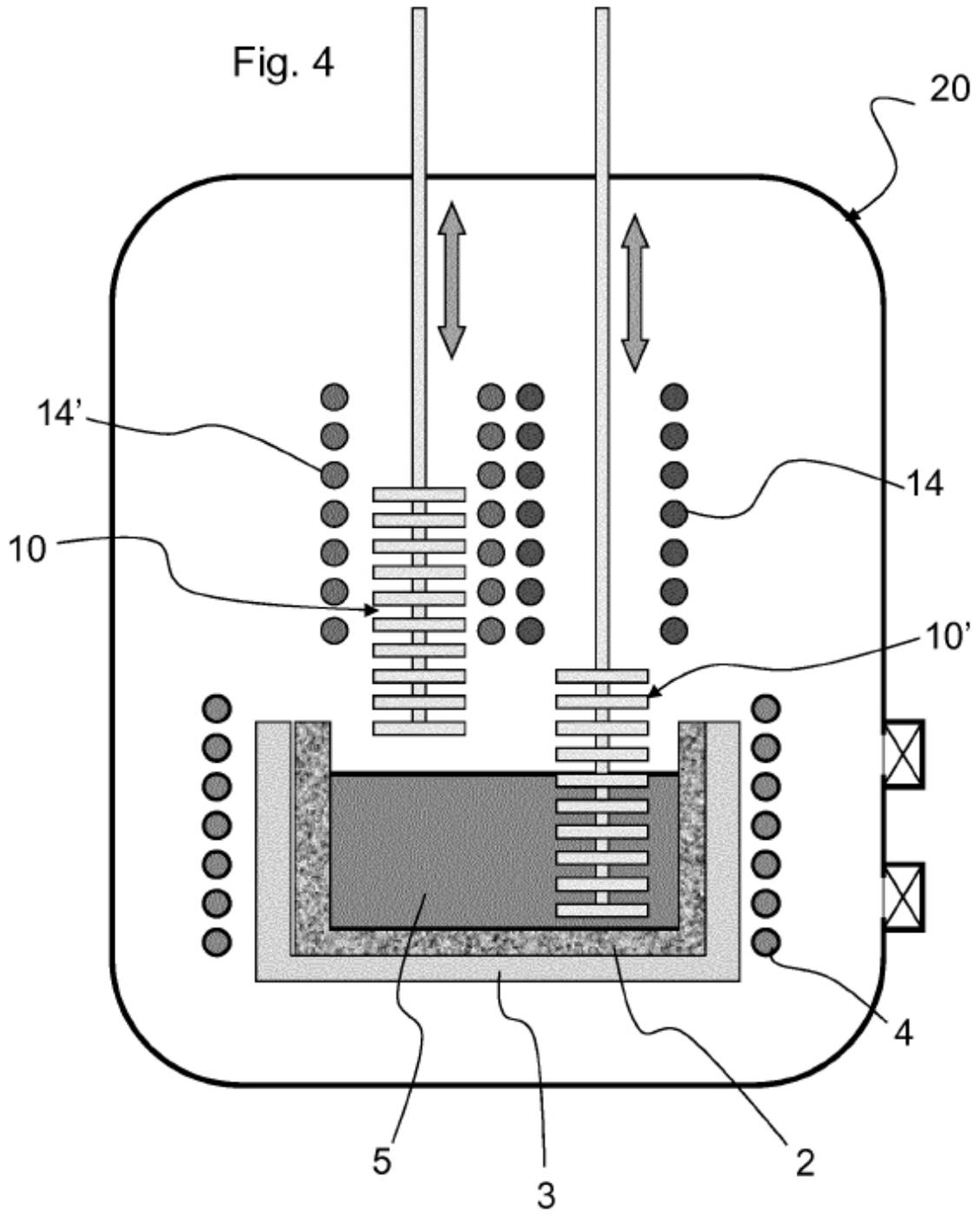


Fig. 5

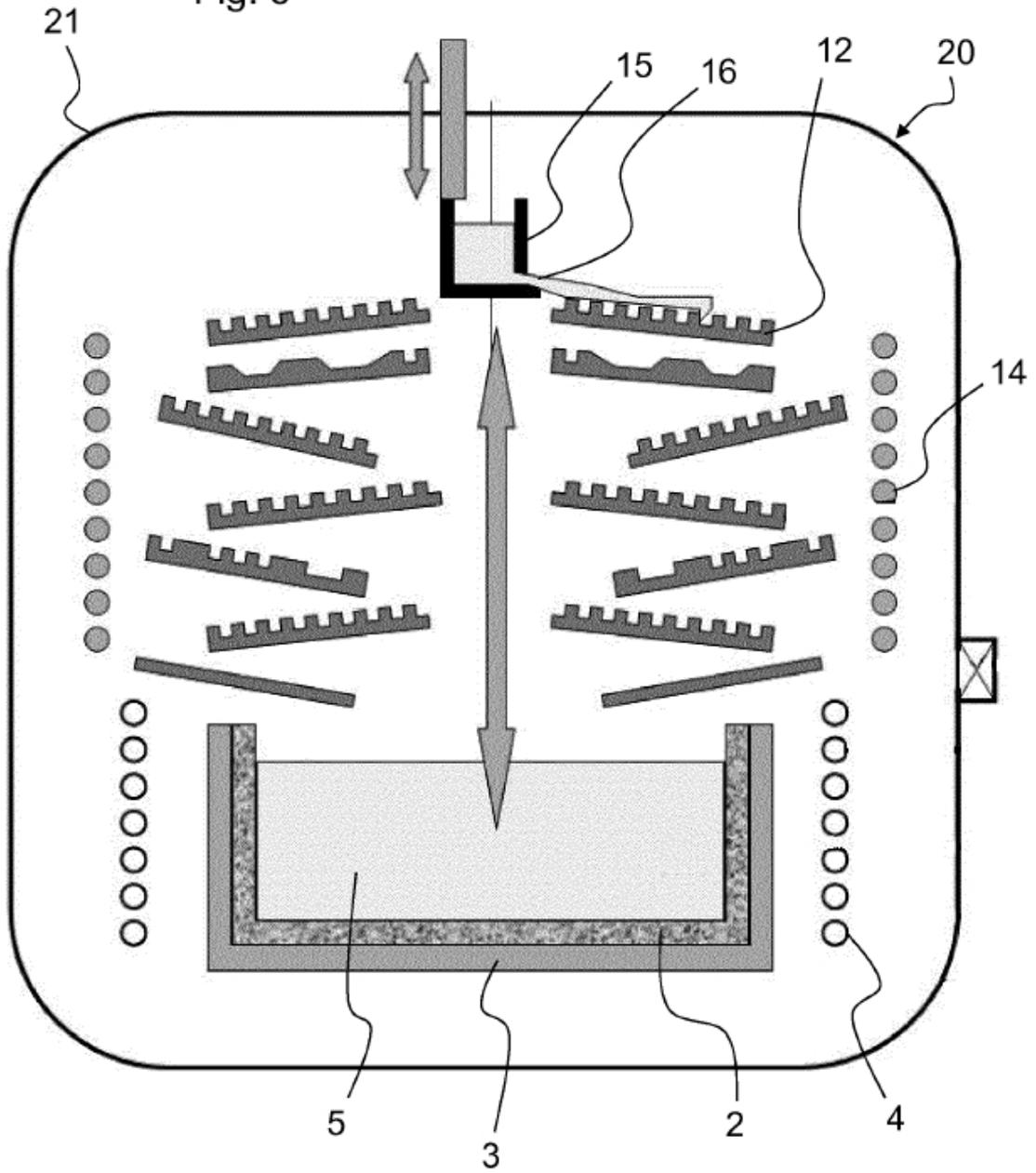


Fig. 6

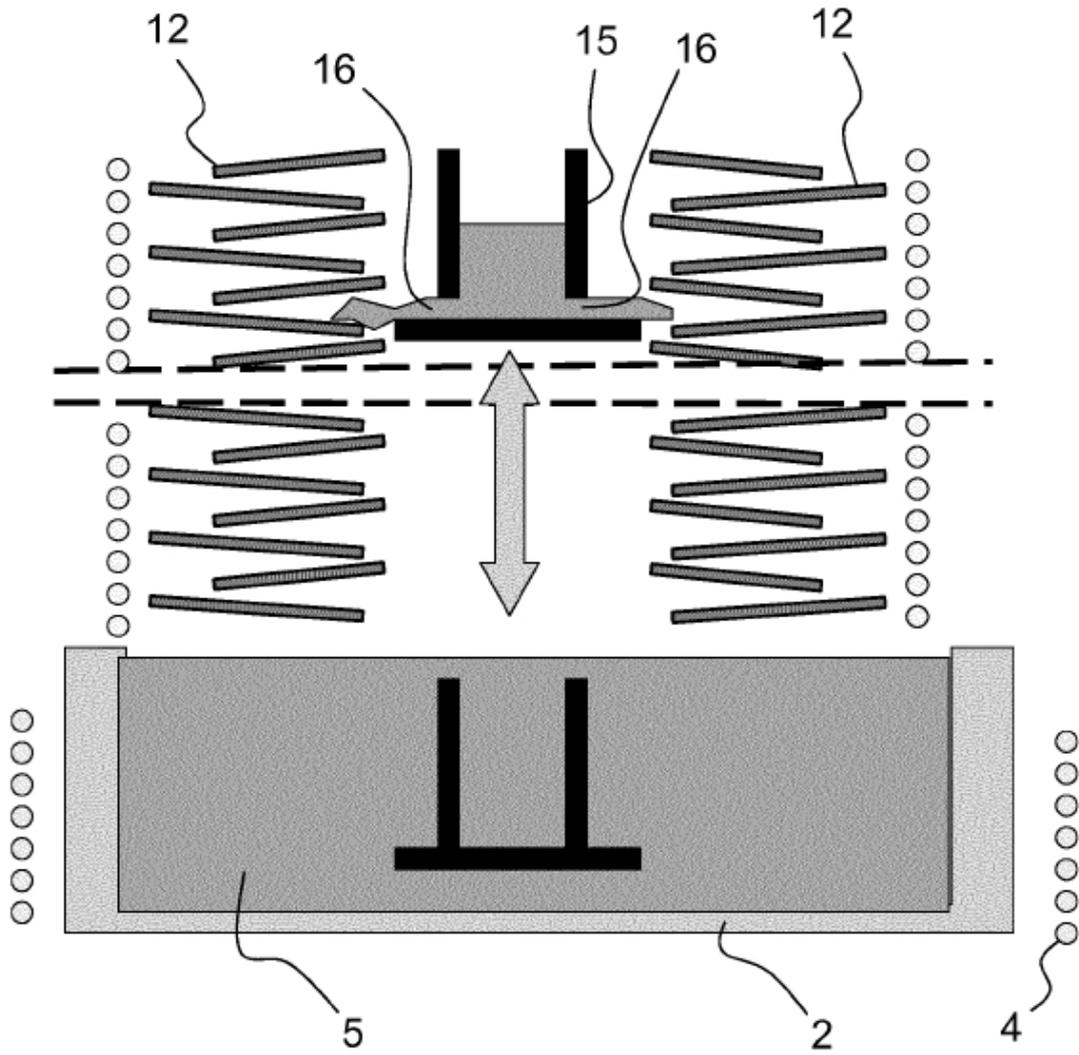


Fig. 7

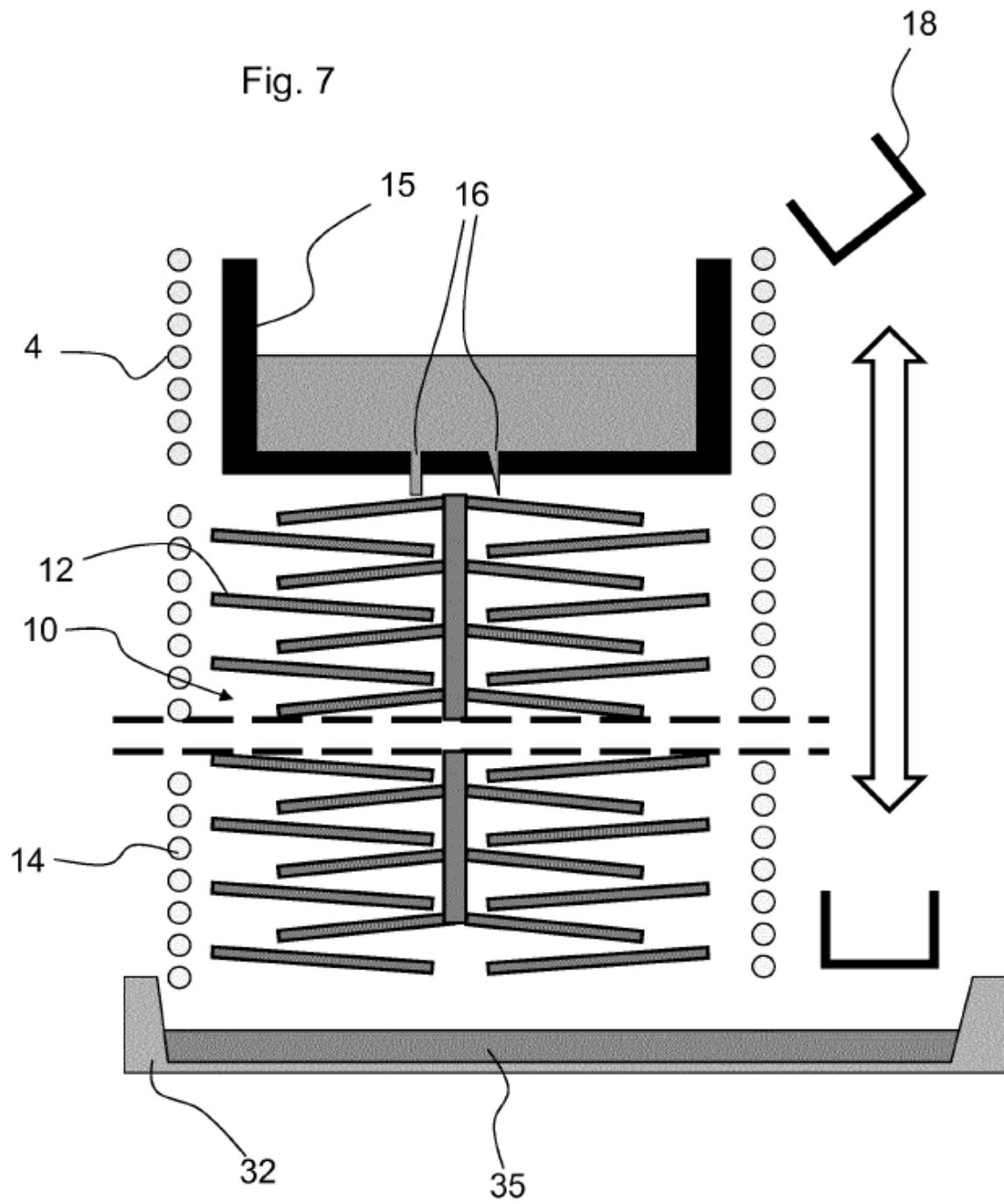


Fig. 8a

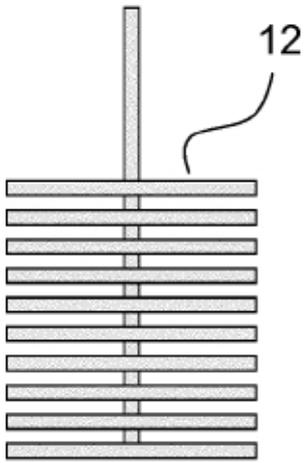


Fig. 8b

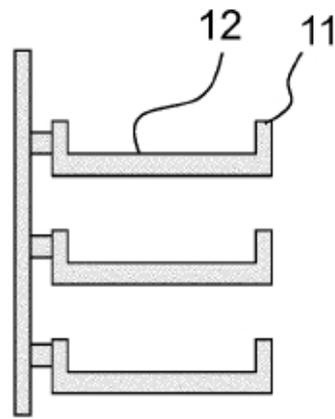


Fig. 9

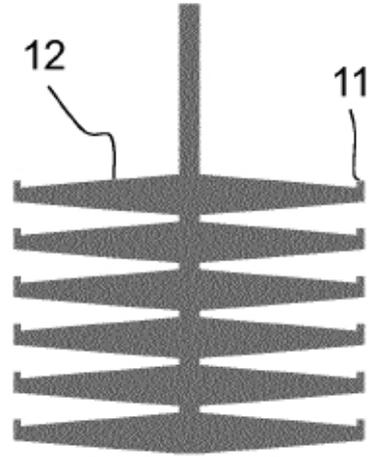


Fig. 10

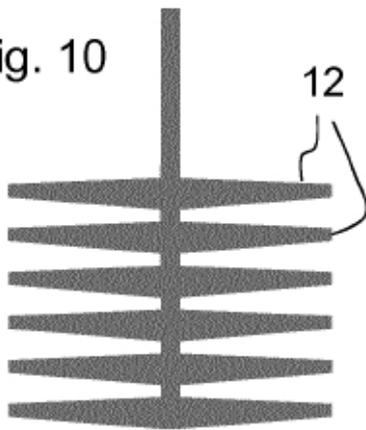


Fig. 11

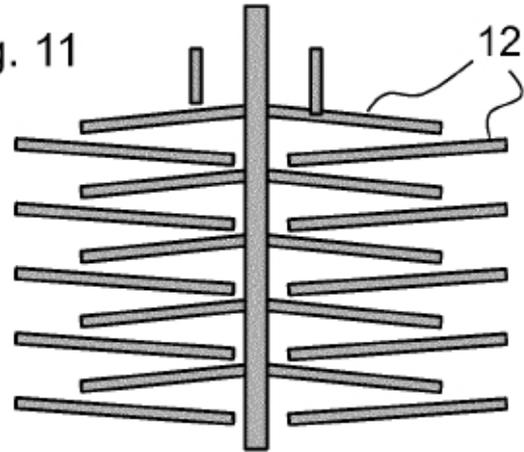


Fig. 12a



Fig. 12b

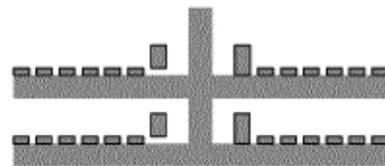




Fig. 14

