

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 613**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/037** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2012 E 12176804 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.05.2016 EP 2562137**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino**

30 Prioridad:

**29.07.2011 DE 102011080105**

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

**25.10.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GAILER, THOMAS;  
KELLNER, RUDOLF y  
WOCHNER, DR. HANNS**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 587 613 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 purificación de fragmentos de silicio policristalino

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino.

5 Silicio policristalino, abreviado polisilicio, se prepara hoy en día industrialmente en grandes cantidades y sirve, entre otros, como materia prima para aplicaciones en la fotovoltaica y para las fabricaciones de monocristales en el caso de fabricantes de obleas. En el caso de todas las aplicaciones se desea una elevada pureza de la materia prima.

10 El silicio muy puro se obtiene, habitualmente, mediante descomposición térmica de compuestos de silicio ligeramente volátiles y, por lo tanto, fáciles de purificar a través de procedimientos de destilación tales como, p. ej., triclorosilano. En este caso, el silicio se separa de forma policristalina en forma de varillas con diámetros típicos de 70 a 300 mm y longitudes de 500 a 2500 mm.

Una parte esencial de estas varillas policristalinas se continúa elaborando a continuación mediante estiramiento del crisol (procedimiento de Czochralski o CZ) para formar monocristales o se utiliza para la fabricación de material base policristalino para la fotovoltaica. En ambos casos se requiere silicio muy puro y fundido líquido. Para ello, se funde en crisoles silicio sólido.

15 En este caso, las varillas policristalinas se desmenuzan antes de la fundición, habitualmente mediante herramientas trituradoras metálicas tales como quebrantadoras de mordazas o trituradoras cilíndricas, martillos o cinceles.

En el caso del desmenuzamiento, el silicio muy puro se contamina, sin embargo, con átomos extraños. En este caso, se trata particularmente de residuos de carburos de metales o de diamante, así como de impurezas metálicas.

20 Por lo tanto, los fragmentos de silicio para aplicaciones de alto valor tal como, p. ej., para el crecimiento controlado de monocristales, se purifican antes del tratamiento ulterior y/o del empaquetamiento. Esto sucede habitualmente en una o varias etapas de purificación en húmedo químicas.

En este caso, pasan a emplearse mezclas a base de diferentes compuestos químicos y/o de ácidos, en particular con el fin de separar de nuevo de la superficie los átomos extraños adheridos.

25 El documento EP 0 905 796 B1 reivindica un procedimiento para la preparación de silicio que presenta una baja concentración de metales, caracterizado por que el silicio se lava en una purificación previa en al menos una etapa con una disolución de purificación oxidante que contiene los compuestos fluoruro de hidrógeno (HF), ácido clorhídrico (HCl) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y en una purificación principal se lava, en otra etapa, con una disolución de purificación que contiene ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y ácido fluorhídrico (HF), y para la hidrofiliación se lava en otra etapa con una disolución de purificación oxidante.

30 Condicionado por el arrastre de ácido en el agua de lavado, por la reacción química con partículas de metales y para la disolución del silicio en el caso de ataque químico de HF/HNO<sub>3</sub> se consume ácido.

Para el mantenimiento de una determinada concentración de ácido es, por lo tanto, constantemente necesario continuar dosificando ácido reciente.

35 El documento DE 10 2007 039 626 A1 da a conocer un procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino en un baño de purificación ácido, comprendiendo la purificación varios ciclos de purificación, en donde en cada uno de los ciclos de purificación se consume una determinada cantidad de ácido, en donde por medio de un sistema de dosificación, el ácido no consumido es aportado al baño de purificación. El documento da a conocer, además, un procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino en un baño de purificación ácido que comprende un circuito de ácido en el que se hace circular el ácido.

40 De manera diferente que en la purificación de discos de silicio, el material a granular a purificar, condicionado por las distintas clases de tamaño de los fragmentos de silicio policristalino, presenta constantemente superficies cambiantes.

El polisilicio se puede clasificar en tamaños de fragmentos, que en lo que sigue se definen en cada caso como distancia mayor entre dos puntos sobre la superficie de un fragmento de silicio (= longitud máx.) como sigue:

- 45
- tamaño de fragmento 1 (BG 1) en mm: aprox. 3 a 15;
  - tamaño de fragmento 2 (BG 2) en mm: aprox. 10 a 40;
  - tamaño de fragmento 3 (BG 3) en mm: aprox. 20 a 60;
  - tamaño de fragmento 4 (BG 4) en mm: aprox. 40 a 110;
  - tamaño de fragmento 5 (BG 5) en mm: aprox. 110 a 170;

- tamaño de fragmento 6 (BG 6) en mm: aprox. 150 a 230.

Las superficies específicas para los distintos tamaños de fragmentos ascienden a:

- BG 6: aprox. 0,05 cm<sup>2</sup>/g;
- BG 5: aprox. 0,5 cm<sup>2</sup>/g;
- 5 • BG 4: aprox. 1 cm<sup>2</sup>/g;
- BG 3: aprox. 2 cm<sup>2</sup>/g;
- BG 2: aprox. 5 cm<sup>2</sup>/g;
- BG 1: aprox. 10 cm<sup>2</sup>/g.

10 La cantidad de dosificación de ácidos recientes en mezclas de HF/HNO<sub>3</sub> o bien disoluciones de HF/HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, véase el documento EP 0 905 796 B1, oscila entre BG 6 y un tamaño de fragmento 1, entre 1 y 2000 litros por hora.

También en el caso de tamaños de fragmento iguales del polisilicio, la superficie específica oscila entre diferentes cargas en al menos un 20%. También en este caso, el consumo de ácido y, con ello, las cantidades de dosificación requeridas, oscilan de una carga a otra.

15 Esto significa que la dosificación posterior debería ser adaptada constantemente al mismo tamaño de fragmento también en el caso de fragmentos de silicio policristalino, con el fin de mantener constantes las condiciones del baño de purificación.

Con el fin de garantizar una realización estable del proceso durante la purificación de polisilicio, que está previsto para aplicaciones en la industria de los semiconductores, de acuerdo con la experiencia, el sistema de dosificación debería presentar una precisión de 10% o mejor.

20 Una dosificación posterior manual (modo de proceder manual) es muy compleja y apenas puede garantizar una precisión de dosificación de este tipo.

Por lo tanto, la dosificación posterior para una determinada clase de tamaños de fragmentos se adapta siempre a cargas con la superficie específica mayor dentro de esta clase de tamaños de fragmento.

25 Una gran parte de la carga de un tamaño de fragmento determinado va acompañada siempre con ello de una sobredosificación, lo cual conduce obligatoriamente a un mayor consumo de ácido y no hace rentable al proceso.

Alternativamente, puede tener lugar una regulación ampliamente automatizada de la dosificación posterior.

Circuitos de regulación se utilizan en instalaciones químicas, entre otros, para la regulación de la temperatura, para la regulación del nivel, para la regulación del caudal de paso o para la regulación del valor del pH.

Regulaciones habituales se basan en mediciones continuas del tamaño a regular.

30 Para ello, se emplean sensores correspondientes que proporcionan continuamente valores de medición.

No obstante, en el estado actual de la técnica no están disponibles sensores con los que se determine de forma continua la composición de disoluciones de purificación químicas con contenido en varios componentes y que pudieran proporcionar los valores de medición correspondientes sin una demora de tiempo.

35 La determinación de la composición de este tipo de disoluciones requiere una realización paralela de varios procedimientos de análisis diferentes para la determinación de los componentes individuales.

Por ejemplo, se conocen electrodos selectivos de iones para la determinación potenciométrica de fluoruro con la que se pueda determinar el contenido en HF de una mezcla de ataque químico de HF/HNO<sub>3</sub>.

El contenido en nitrato en una mezcla de HF/HNO<sub>3</sub> se puede determinar, por ejemplo, mediante un procedimiento fotométrico.

40 Alternativamente, la composición de este tipo de disoluciones se puede determinar aplicando un procedimiento de titulación sobre la base del método DET (DET = titulación de puntos de equivalencia dinámica).

Un procedimiento correspondiente se conoce, p. ej., del documento DE 198 52 242 A1.

45 Este procedimiento se refiere a la determinación de la concentración de ácidos en una mezcla de ácidos mediante titulación del punto de equivalencia dinámico, combinando la mezcla de ácidos consistente en ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido hexafluorosilícico y, eventualmente, otros compuestos orgánicos y/o inorgánicos, con un título de

5 carácter básico hasta que se alcance un punto de equivalencia que se encuentra entre una concentración de iones hidrógeno de  $10^{-2}$  a  $10^{-3,5}$ , a continuación, se combina con el título hasta que se alcance un punto de equivalencia que se encuentra entre una concentración de iones hidrógeno de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$  y, finalmente, se combina con el título hasta que se alcance un punto de equivalencia que se encuentra entre una concentración de iones hidrógeno de  $10^{-10}$  a  $10^{-11}$ .

No obstante, tanto el procedimiento de titulación recién descrito como también los procedimientos de análisis llevados a cabo paralelamente proporcionan sólo un valor cada 5 a 60 minutos.

Para la dosificación posterior de ácidos pueden pasar a emplearse bombas de membrana o sistemas gravimétricos tales como balanzas de dosificación.

10 Sin embargo, se ha demostrado que con bombas de dosificación de este tipo no siempre se puede alcanzar la precisión de dosificación deseada de 10% o mejor.

15 Habitualmente, bombas de membrana de aire comprimido y bombas de dosificación a motor presentan una válvula de purga en la tubería de aspiración. Esto ha de contrarrestar el problema de que en el caso de las primeras carreras de un cilindro de aspiración se aspira también aire. Sólo después de algunas carreras se ha desprendido de nuevo el aire de las tuberías.

Sin embargo, se ha comprobado que estas válvulas de purga no trabajan de manera fiable cuando se aspiran medios agresivos tales como ácidos.

También en el caso de sistemas gravimétricos habituales tales como balanzas de dosificación, la precisión de dosificación es, en el mejor de los casos, de 10%.

20 En virtud de la imprecisa dosificación posterior, no es posible una realización estable del proceso.

25 El documento DE 198 15 039 A1 da a conocer un procedimiento para la purificación de discos de silicio en un baño de purificación de carácter ácido, comprendiendo la purificación varios ciclos de purificación, en donde en cada uno de los ciclos de purificación se consume una cantidad determinada de ácido, estimándose un consumo global de ácido en el baño de purificación y, después de alcanzar un consumo total de ácido en el baño de purificación, un sistema de dosificación retira una cantidad de dosificación determinada de ácido no consumido de un recipiente de reserva y la aporta al baño de purificación.

A partir de la problemática descrita resultó el planteamiento del problema de la invención.

30 El problema se resuelve mediante un procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino en un baño de purificación de carácter ácido, comprendiendo la purificación varios ciclos de purificación, en donde en el caso de cada uno de los ciclos de purificación se consume una determinada cantidad de ácido, estando depositadas las respectivas cantidades de consumo de cada uno de los ciclos de purificación en un sistema de dosificación controlado por ordenador como parámetros de la instalación, en donde por medio de un integrador del sistema de dosificación, las cantidades de ácido consumidas en cada uno de los ciclos de purificación se suman en un consumo global de ácido en el baño de purificación, en donde después de alcanzarse un consumo total de ácido en el baño de purificación de 5-10 l por medio de una bomba de dosificación de membrana o después de alcanzarse un consumo global de ácido en el baño de purificación de 10-30 l mediante un sistema de dosificación gravimétrico, se retira de un recipiente de reserva una cantidad de ácido no consumido correspondiente al consumo global de ácido en el baño de purificación, y ésta se aporta al baño de purificación, siendo la relación de cantidad de ácido hecha circular en litros a masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación en kg mayor que 10.

El procedimiento de acuerdo con la invención se refiere a la purificación de fragmentos de silicio policristalino.

En el caso del silicio policristalino se trata preferiblemente de fragmentos de los tamaños de fragmento BG 1 a BG 6.

La purificación tiene lugar en un baño de purificación que contiene un líquido de purificación de carácter ácido o bien en el que se dosifica posteriormente un líquido de purificación de carácter ácido.

45 Para la purificación pasan a emplearse, preferiblemente, mezclas acuosas de ácidos tales como HF o HNO<sub>3</sub>.

Preferiblemente, se trata de una mezcla acuosa a base de HF y HNO<sub>3</sub>.

Preferiblemente, el baño ácido comprende uno o más de los ácidos elegidos del grupo consiste en HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HCl.

La purificación comprende varios ciclos de purificación.

Un ciclo de purificación o fase se distingue porque uno (o varios) cuencos del proceso, en cada caso llenados con preferiblemente alrededor de 5 a 10 kg de fragmentos de polisilicio, se incorporan mediante un sistema de manipulación adecuado en un baño de ácido y después de 1 a 1000 s se retira o retiran de nuevo.

Por cada ciclo de purificación se consume una cantidad determinada de ácido.

- 5 Esta cantidad es diferente en función del tamaño de fragmento del polisilicio, lo cual está relacionado con las distintas superficies específicas de los tamaños de fragmento.

Preferiblemente, en el procedimiento de acuerdo con la invención se purifican sucesivamente diferentes tamaños de fragmento del silicio policristalino.

- 10 De preferencia, primeramente se purifican fragmentos de silicio policristalino de un primer tamaño de fragmento, que presentan una superficie específica menor que los fragmentos de silicio policristalino purificados subsiguientemente en el mismo baño de purificación de un segundo tamaño de fragmento.

Con ello, la dosificación posterior se adapta a las superficies específicas variables del polisilicio.

La cantidad a dosificar posteriormente de ácido depende del tamaño de fragmento del silicio y, en el caso de emplear más de un ácido, también del tipo de ácido.

- 15 En el caso de una mezcla empleada de preferencia de HF/HNO<sub>3</sub>, se dosifican posteriormente tanto HF como también HNO<sub>3</sub>. Para ambos componentes de la mezcla está previsto preferiblemente un sistema de dosificación propio.

La cantidad de dosificación para HNO<sub>3</sub> es mayor que la cantidad de dosificación para HF tal como se muestra más adelante con ayuda de un ejemplo.

- 20 Preferiblemente, todas las cantidades de dosificación por ciclo de purificación se depositan para cada uno de los tamaños de fragmento a purificar en el sistema de dosificación controlado por ordenador.

Preferiblemente, se depositan valores de experiencia y/o cantidades de consumo experimentalmente determinadas para cada uno de los tamaños de fragmento como parámetros en una receta del sistema de dosificación controlado por ordenador.

- 25 Estas cantidades de consumo se suman con un integrador del sistema de dosificación controlado por ordenador durante los distintos ciclos de purificación.

Por consiguiente, después de cada uno de los ciclos de purificación se dispone de un consumo global actual de ácido en el baño de purificación.

- 30 Conforme a la invención, sin embargo sólo se dosifica posteriormente ácido no consumido (reciente) cuando el consumo global actual de ácido en el baño de purificación corresponda a un intervalo de dosificación óptimo del sistema de dosificación.

Por lo tanto, no se prefiere dosificar posteriormente de inmediato después de cada uno de los ciclos de purificación, lo cual sería lo esperado. Sin embargo, se ha demostrado que de esta forma no se alcanzaría la estabilidad del proceso deseada.

- 35 Como sistemas dosificadores pueden pasar a emplearse bombas de membrana, preferiblemente bombas de membrana de aire comprimido, u otras bombas dosificadoras, preferiblemente bombas dosificadoras a motor.

Asimismo, se adecuan sistemas dosificadores gravimétricos, preferiblemente balanzas de dosificación.

También pueden utilizarse paralelamente varios de estos sistemas dosificadores elegidos del grupo consistente en bomba de membrana de aire comprimido, bomba de dosificación a motor y sistema de dosificación gravimétrico.

- 40 Preferiblemente, para cada uno de los ácidos a dosificar posteriormente está previsto un sistema de dosificación propio.

Las cantidades de dosificación óptimas para los sistemas de dosificación empleados se basan preferiblemente en cada caso en valores de experiencia que pueden obtenerse mediante ensayos de la estabilidad del proceso para diferentes tamaños de fragmentos y cantidades de dosificación.

- 45 Las bombas de membrana de aire comprimido y bombas de dosificación a motor tienen habitualmente un rendimiento de dosificación de 1 a 20 l/min. Por lo tanto, en un minuto pueden dosificarse hasta 20 l.

Los autores de la invención han comprobado en el marco de investigaciones experimentales que en el caso de cantidades de dosificación de 1 a 2 l con bombas de este tipo sólo se alcanza una precisión de dosificación, en el mejor de los casos, de 10%. Esto depende en particular de la no fiabilidad precedentemente descrita de las válvulas

de purga. Por cada carrera de la bomba se transportan aprox. 200 ml. Sólo después de 10 carreras (= 2 l de cantidad de dosificación) el aire aspirado se ha desprendido de las tuberías.

5 Sólo por encima de aprox. 5 a 10 litros de cantidad de dosificación las bombas de membrana de aire comprimido trabajan con la precisión requerida. Estos aprox. 5 a 10 litros corresponden en el caso de las bombas de membrana de aire comprimido a la cantidad de dosificación óptima.

En el caso de emplear un sistema de dosificación gravimétrico se llena primeramente un recipiente con ácido procedente de un tanque de reserva y se pesa.

Preferiblemente, el recipiente no se llena por completo, sino a lo sumo al 75% de la cantidad de llenado máxima. Un recipiente con una cantidad de llenado máxima de 20 l se llena, por ejemplo, como máximo hasta 15 l.

10 La cantidad de dosificación óptima asciende, en función del tamaño del recipiente, aproximadamente a 10 a 30 l. Son menos preferidos recipientes mayores que también posibilitarían cantidades de dosificación más elevadas, dado que esto va a expensas de la precisión de dosificación en el caso de pequeñas cantidades de dosificación.

No obstante, antes de cada proceso de dosificación adicional se ha de dejar reposar la balanza. Esto tiene como consecuencia de que sólo cada 3 minutos puede tener lugar un proceso de dosificación.

15 En el caso de una cantidad de dosificación de 15 l son posibles, por lo tanto, como máximo 300 l/h de rendimiento de dosificación.

También se ha demostrado que la relación entre la cantidad que se encuentra en el baño químico de fragmento de polisilicio a purificar a la cantidad de ácido hecha circular tiene una influencia significativa sobre el comportamiento de respuesta con respecto al consumo de ácido.

20 Si la relación (cantidad de ácido hecha circular en l / cantidad de polifragmento en kg en el baño químico) es menor que 10, las concentraciones del baño no se pueden mantener de forma estable.

La demanda insuficiente de cantidad mínima conduce ya a una clara caída en la concentración del ácido mayor que 10%.

25 Esto está ligado con condiciones del proceso fuertemente oscilantes. En el caso de una relación (cantidad de ácido hecha circular en l / cantidad de polifragmento en kg en el baño químico) menor que 10, la cantidad mínima que se desprende conduce a una oscilación del proceso mayor que 10%.

Por el contrario, si la relación (cantidad de ácido hecha circular en l / cantidad de polifragmento en kg en el baño químico) es mayor que 10, las concentraciones en el baño se pueden mantener estables.

30 La demanda errónea en la cantidad mínima conduce, en virtud del gran efecto tampón a una caída en la concentración de ácido menor que 10%.

Esto conduce a concentraciones de ácido estables.

Sólo en el caso de una relación (cantidad de ácido hecha circular en l / cantidad de polifragmento en kg en el baño químico) mayor que 10, la cantidad mínima que se desprende conduce a una oscilación del proceso menor que 10%.

35 Por lo tanto, la invención se refiere también a un procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino en un baño de purificación de carácter ácido, que comprende un circuito de ácido en el que el ácido es hecho circular, caracterizado por que la relación de cantidad de ácido hecha circular en litros a la masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación en kg es mayor que 10.

40 Preferiblemente, la relación de cantidad de ácido hecha circular en litros a la masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación en kg es 15 a 200, de manera particularmente preferida de 50 a 170 y, de manera muy particularmente preferida de 100 a 150.

Para la purificación de 10 kg de fragmento de polisilicio se han de hacer circular más de 100 l de ácido.

### Ejemplos

45 Una cantidad de dosificación por ciclo de dosificación o bien fase se establece para cada uno de los tamaños de fragmento del polisilicio en una receta. También la cantidad de dosificación mínima que puede ser dosificada con una precisión de 10% o mejor está establecida como parámetro de la instalación.

El integrador del sistema de dosificación suma la cantidad de ácido restante en el baño hasta que se alcance la cantidad de dosificación mínima permitida.

## ES 2 587 613 T3

El sistema de dosificación se pone en marcha cuando el integrador indica que en el circuito de ácido falta la cantidad mínima permitida.

A continuación, el sistema de dosificación transporta la cantidad mínima permitida de un recipiente de reserva que contiene el líquido de purificación o ácido a dosificar posteriormente.

- 5 La cantidad mínima permitida se aporta al circuito mixto de ácido del baño de purificación.

Las siguientes **Tablas 1 y 2** se refieren a un baño de purificación en el que se encuentran cuatro cuencos del proceso. Los cuencos del proceso sirven para recoger el polisilicio a purificar.

La **Tabla 1** muestra cantidades de dosificación de HF y HNO<sub>3</sub> para los distintos tamaños de fragmento en l/fase o bien l/ciclo de purificación

10 **Tabla 1**

Tamaño de fragmento	HF al 60% en peso en l/fase	HNO <sub>3</sub> al 85% en peso en l/fase
6	0,02	0,1
5	0,2	1
4	0,4	1,4
3	0,6	3,2
2	1,2	7,1

La **Tabla 2** muestra cantidades de dosificación de HF y HNO<sub>3</sub> para los distintos tamaños de fragmento en l/h

**Tabla 2**

Tamaño de fragmento	HF en l/h	HNO <sub>3</sub> en l/h
6	1	6
5	12	60
4	22	66
3	40	204
2	80	720

- 15 Se puede reconocer que las cantidades de dosificación para los distintos tamaños de fragmentos se diferencian grandemente.

En el circuito de ácido se encuentran circulando 3000 litros de HF/HNO<sub>3</sub>.

Por cada grupo de cuenco del proceso se requieren, en función de los productos, cantidades muy diferentes.

Sólo cuando se alcanza una cantidad mínima de 10 l de HF o bien de 10 l de HNO<sub>3</sub>, la bomba de membrana de aire comprimido continúa dosificando.

- 20 Por cada fase se purifican cuatro cuencos del proceso, en cada caso con 5 kg de polifragmento.

La relación (cantidad de ácido hecha circular en l / cantidad de polifragmento en kg en el baño químico) asciende a 150.

Con ello, el baño de ácido tiene un gran efecto tampón.

- 25 La dosificación tiene lugar con una bomba de membrana de aire comprimido, sumándose las cantidades de ácido restantes por fase a una cantidad mínima tanto para HF como para HNO<sub>3</sub> de 10 l y teniendo lugar sólo entonces la dosificación posterior en el circuito mixto del ácido.

### **Ataque químico de diferentes tamaños de fragmento**

Se purificaron conforme a la invención diferentes tamaños de fragmentos. Primeramente, se purificó polisilicio del tamaño de fragmento 6, luego del tamaño de fragmento 5, etc.

La **Tabla 3** muestra las horas en las que se purificaron los distintos tamaños de fragmento.

Hora	Tamaño de fragmento
6 a 7 h	6
7 a 8 h	5
8 a 9 30 h	4
9 30 a 11 h	3
11 a 12	2

La invención se explica seguidamente también con ayuda de la **Fig. 1** y la **Fig. 2**

- 5 La **Fig. 1** muestra el contenido de HF en el baño de purificación en % en peso para los tamaños de fragmentos purificados a las diferentes horas conforme a la **Tabla 3**.

La **Fig. 2** muestra el contenido de HNO<sub>3</sub> en el baño de purificación en % para los distintos tamaños de fragmento conforme al plan de purificación según la **Tabla 3**.

- 10 De las **Figs 1 y 2** puede deducirse que el contenido en HF y HNO<sub>3</sub> en la disolución de ataque químico oscila sólo muy poco, independientemente del tamaño de fragmento que es purificado.

Esto muestra las ventajas particulares del procedimiento de acuerdo con la invención.

- 15 La invención hace posible, mediante un retardo controlado por ordenador de la dosificación posterior a base de cantidades de dosificación óptimas determinadas para sistemas de dosificación habituales y relativamente económicos asegurar una estabilidad del proceso, hasta ahora no alcanzada en el estado de la técnica, mediante una dosificación más exacta.

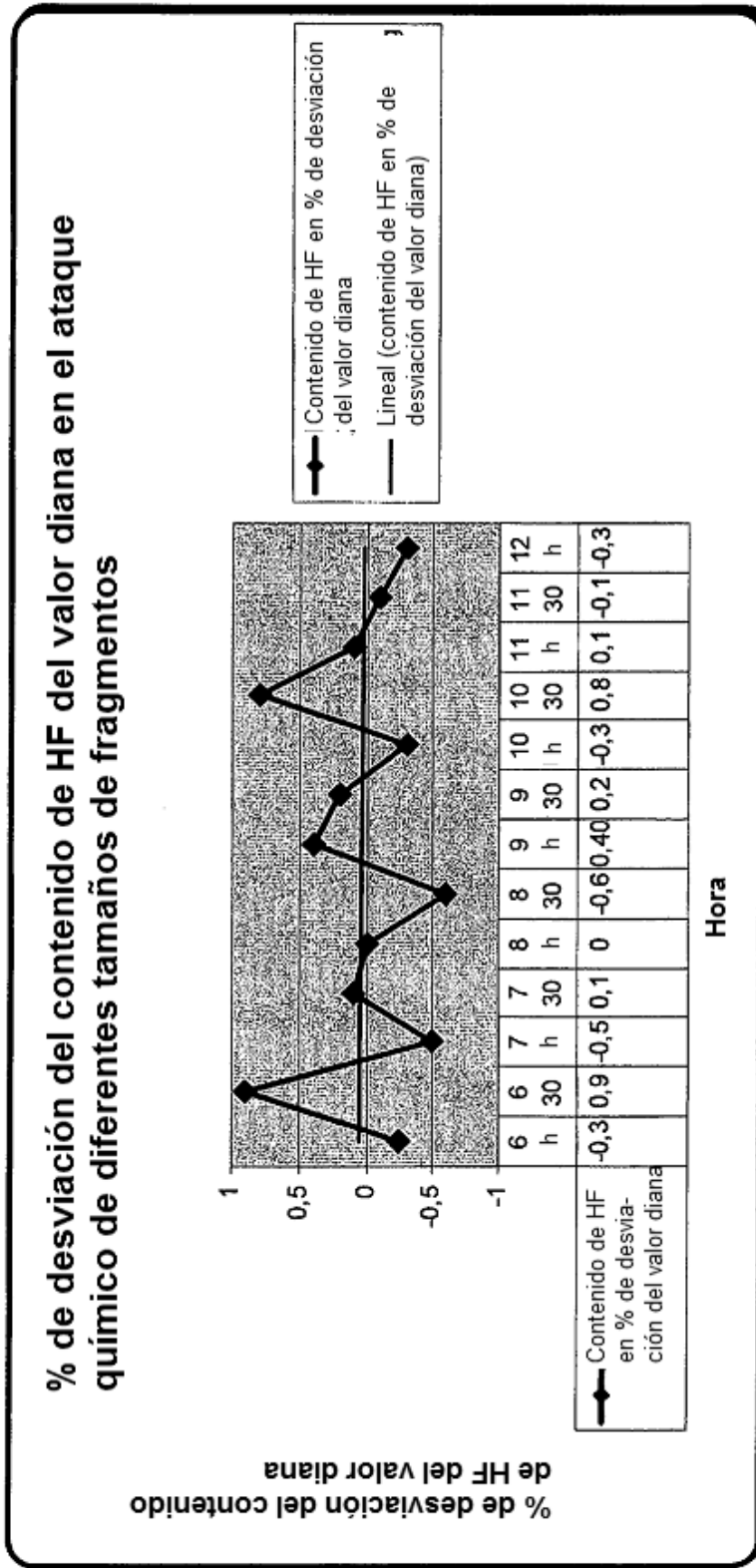
El consumo total de ácido es menor que en los procedimientos aplicados en el estado de la técnica mediante mediciones de concentración o procedimientos de titulación. Con ello, el nuevo procedimiento es también más rentable que los métodos conocidos.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de fragmentos de silicio policristalino en un baño de purificación de carácter ácido que comprende un circuito de ácido en el que se hace circular ácido, comprendiendo la purificación varios ciclos de purificación, en donde en el caso de cada uno de los ciclos de purificación se consume una determinada cantidad de ácido, estando depositadas las respectivas cantidades de consumo de cada uno de los ciclos de purificación en un sistema de dosificación controlado por ordenador como parámetros de la instalación, en donde por medio de un integrador del sistema de dosificación, las cantidades de ácido consumidas en cada uno de los ciclos de purificación se suman en un consumo global de ácido en el baño de purificación, en donde después de alcanzarse un consumo total de ácido en el baño de purificación de 5-10 l por medio de una bomba de dosificación de membrana o después de alcanzarse un consumo global de ácido en el baño de purificación de 10-30 l mediante un sistema de dosificación gravimétrico, se retira de un recipiente de reserva una cantidad de ácido no consumido correspondiente al consumo global de ácido en el baño de purificación, y ésta se aporta al baño de purificación, siendo la relación de cantidad de ácido hecha circular en litros a masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación en kg mayor que 10.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la relación de cantidad de ácido que se hace circular, en litros, a la masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación, en kg, es de 15 a 200.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que la relación de cantidad de ácido que se hace circular, en litros, a la masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación, en kg, es de 50 a 170.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la relación de cantidad de ácido que se hace circular, en litros, a la masa de los fragmentos de polisilicio que se encuentran en el baño de purificación, en kg, es de 100 a 150.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el sistema de dosificación comprende una bomba de dosificación o una balanza de dosificación.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 o según la reivindicación 5, en el que el baño de purificación comprende uno o varios ácidos, elegidos del grupo consistente en HF, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y HNO<sub>3</sub>.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o según la reivindicación 6, en el que en los varios ciclos de purificación se purifican diferentes clases de tamaños de los fragmentos de silicio.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, en el que el baño de purificación comprende al menos dos ácidos, y para cada uno de los ácidos está previsto un sistema dosificador separado, controlado por ordenador, que abastece al baño de purificación con ácido no consumido.

Fig. 1



4

Fig. 2

