

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 652**

51 Int. Cl.:

<b>C30B 29/06</b>	(2006.01)
<b>C01B 33/02</b>	(2006.01)
<b>C04B 38/06</b>	(2006.01)
<b>C30B 11/00</b>	(2006.01)
<b>H01L 21/208</b>	(2006.01)
<b>H01L 31/04</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2012 PCT/JP2012/051669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12102343**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2012 E 12739533 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2669411**

54 Título: **Elemento de contacto de silicio fundido y proceso para producir el mismo, y proceso para producir silicio cristalino**

30 Prioridad:

**26.01.2011 JP 2011013681**  
**31.08.2011 JP 2011189677**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.02.2017**

73 Titular/es:

**YAMAGUCHI UNIVERSITY (50.0%)**  
**1677-1, Yoshida**  
**Yamaguchi-shi, Yamaguchi 753-8511, JP y**  
**TOKUYAMA CORPORATION (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KOMATSU, RYUICHI;**  
**ITOH, HIRONORI y**  
**AZUMA, MASANOBU**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 600 652 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**

Elemento de contacto de silicio fundido y proceso para producir el mismo, y proceso para producir silicio cristalino

5 La presente invención se refiere a un elemento de contacto de silicio fundido ventajoso para producir silicio cristalino para su uso en paneles solares, o similares, un proceso para producir el elemento de contacto de silicio fundido, y adicionalmente un proceso para producir silicio cristalino mediante el uso del elemento de contacto de silicio fundido. Más específicamente, la invención se refiere a un elemento de contacto de silicio fundido que tiene sobre su superficie una capa de cuerpo poroso sinterizado que mejora en gran medida la capacidad de repulsión de líquidos de un silicio fundido formado por fusión.

**Antecedentes de la técnica**

15 El silicio cristalino (Si) usado como material para paneles solares se utiliza en el 85 % o más de todos los productos de paneles solares. Como los paneles solares no implican emisiones de gases de efecto invernadero relacionados con el calentamiento global, su demanda ha aumentado rápidamente en los últimos años como método de generación de energía eléctrica compatible con el medio ambiente global. En comparación con otros métodos de generación de energía eléctrica, tal como la generación de energía eléctrica térmica, sin embargo, la generación de energía eléctrica mediante paneles solares conlleva un elevado coste de generación de la energía (yen/W). La reducción de este alto coste es una demanda sentida.

20 Hasta la fecha, el silicio cristalino se ha fabricado como cristales cilíndricos o en forma de bloque a partir de un silicio fundido por un método de crecimiento de cristales tal como el método Czochralski o el método de la zona de flotación. Para su uso como material para paneles solares, estos cristales deben cortarse en forma de oblea. Durante esta etapa de corte, sin embargo, el 50 % o más del silicio cristalino resultante se convierte en residuos tal como virutas (pérdida por corte), que representa uno de los problemas para la reducción de costes.

25 En un intento para eliminar las pérdidas por corte del silicio cristalino y reducir el coste de producción, está en desarrollo un método para producir silicio cristalino esférico. Este método es un método para producir silicio cristalino esférico dejando caer una cantidad constante de un silicio fundido en forma de gotas desde un sitio elevado aprovechando la naturaleza del fundido, que se vuelve esférico debido a la tensión superficial. Se ha hecho la propuesta de un panel solar con una estructura donde esferas de silicio cristalino estén dispuestas en un plano, y se puede aumentar la eficacia de generación de energía eléctrica si se elabora un método eficaz de concentrar la luz solar.

30 Sin embargo, el silicio cristalino esférico obtenido por el método de hacer caer en forma de gotas desde una altura (método del goteo) está en una forma policristalina fina debido al elevado gradiente de temperatura durante la producción. Este silicio esférico policristalino muestra una baja eficacia de generación eléctrica, y tiene una alta proporción de defectos en el cristal. Por lo tanto, se ha convertido en una práctica común recalentar el silicio esférico obtenido por el método de goteo para fundirlo, y a continuación enfriar el fundido, disminuyendo de esta forma el número de granos de cristal de silicio policristalino que constituye el silicio cristalino esférico. Esta práctica supone el problema de aumentar el número de etapas, que aumenta los costes.

35 La producción de silicio cristalino esférico por un método diferente, en lugar del método de goteo, están también en consideración. El documento de patente 1, por ejemplo, describe un método que comprende introducir silicio en polvo en cavidades de un recipiente formado a partir de un material cerámico de alta pureza, vidrio de cuarzo o similar, fundir térmicamente el silicio en polvo, y después solidificar el material fundido para producir el silicio cristalino esférico. La superficie del recipiente está revestida con una sustancia mínimamente mojabable con el silicio fundido para formar una capa de liberación del molde.

40 El documento de patente 2 describe un método que comprende introducir un material de silicio en las partes cóncavas de la superficie de una placa base, fundir térmicamente el material de silicio, y después solidificar el material fundido para producir el silicio cristalino esférico. La superficie de las partes cóncavas de la placa base tiene, depositada y formada sobre la misma, una película de óxido de silicio o similar que es mínimamente mojabable con el silicio fundido.

45 El documento US 2009/0159230 describe la formación de un molde y una tecnología de moldeo para producir un lingote de silicio, donde se prepara una suspensión acuosa que comprende partículas que tiene capas de óxido en la superficie adecuadas para unir las partículas entre sí, se aplica una fuerza externa a la suspensión acuosa para eliminar la cohesión de las partículas para formar una suspensión acuosa descohesiva, y una superficie interior de una base de molde se reviste con la suspensión acuosa descohesiva para formar una capa de liberación.

50 El documento US 2005/012233 describe un material cerámico que tiene una porosidad no inferior al 60 % y una densidad de poros no inferior a 108 poros/cm<sup>3</sup> fabricado a partir de microesferas expansibles y un prepolímero cerámico.

**Documentos de la técnica anterior**

Documentos de patente:

- 5 Documento de patente 1: JP-A-2008-143754
- Documento de patente 2: JP-A-2008-239438

**Sumario de la invención**

10 **Problemas que debe resolver la invención**

Tal como se ha descrito anteriormente, los paneles solares que utilizan silicio cristalino esférico tienen el potencial de eliminar las pérdidas por corte del silicio cristalino y reducen notablemente los costes de fabricación del panel solar. Con la producción de silicio cristalino por el método de goteo, sin embargo, no se puede esperar mucha reducción en los costes de fabricación. La producción de silicio cristalino esférico según el Documento de patente 1 o el Documento de patente 2 supone los siguientes problemas:

En primer lugar, la superficie del recipiente o la placa base, donde el silicio se va a fundir y solidificar, está revestido con una sustancia (material de liberación del molde), tal como nitruro de silicio, o está cubierto con una película, que es mínimamente reactiva con un silicio fundido, para conseguir repeler los líquidos del silicio fundido. Sin embargo, dichas capas que tienen capacidad de repulsión de líquidos son tan finas que su durabilidad es problemática. Además, si la capa de liberación del molde se forma mediante revestimiento cada vez que se produce el silicio cristalino, el número de etapas de fabricación del silicio cristalino aumentan, aumentando los costes de fabricación. Adicionalmente, si se produce un defecto o similar en la capa de película que tiene repulsión a líquidos, se pueden producir deficiencias en las formas esféricas del silicio cristalino esférico. Además, el silicio puede penetrar profundamente en la placa base y quedar fijado a la misma, o pueden penetrar impurezas desde la placa base al interior del silicio cristalino.

Es un objeto de la presente invención proporcionar un elemento de contacto de silicio fundido que tenga una repulsión a líquidos notablemente mejorada para un silicio fundido, que pueda retener permanentemente la repulsión a líquidos, y que sea adecuada para la producción de silicio cristalino. Es otro objeto de la invención proporcionar un proceso para la producción eficaz de silicio cristalino, particularmente, silicio cristalino esférico que tenga una elevada cristalinidad, mediante el uso del elemento de contacto de silicio fundido.

35 **Medios para resolver los problemas**

Los presentes inventores han centrado su atención sobre las propiedades de humectación del silicio fundido y la porosidad de los materiales cerámicos, y han realizado estudios profundos sobre los tamaños y profundidades de los poros de los materiales porosos, la distribución espacial de los poros, las fluctuaciones en el espesor de los materiales porosos, y así sucesivamente. Como resultado, han descubierto que un elemento que tiene una superficie formada por un cuerpo poroso sinterizado, que comprende un material específico y que tiene una estructura de poros específica, muestra una repulsión a líquidos excelente para un silicio fundido, y que incluso cuando el elemento se pone repetidamente en contacto con el silicio fundido, las características del elemento se pueden mantener durante mucho tiempo. Estos hallazgos les han llevado a realizar la presente invención.

Esto es, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un elemento de contacto de silicio fundido que tiene una capa de cuerpo poroso sinterizado presente en una superficie del mismo, donde la capa de cuerpo poroso sinterizado comprende un cuerpo sinterizado que se puede obtener mediante: moldeo de una mezcla para formar un producto moldeado, mezcla que contiene partículas orgánicas que comprenden una resina que se puede descomponer térmicamente y que tiene un diámetro promedio de partícula de 1 a 25 µm, y un polvo sinterizable que esencialmente consiste en nitruro de silicio; calcinar el producto moldeado hasta que las partículas orgánicas desaparecen; y sinterizar adicionalmente el polvo sinterizable; donde la capa de cuerpo poroso sinterizado tiene, formada sobre el mismo, poros derivados de las formas de las partículas orgánicas, teniendo los poros un diámetro circular equivalentes promedio de 1 a 25 µm estando presentes de forma dispersa en una superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado en una relación de área ocupada por poros de 30 a 80 %; donde la capa de cuerpo poroso sinterizado se forma sobre un sustrato. Por lo tanto, la capa de cuerpo poroso sinterizado tiene, dispersada en una superficie de la misma, poros que tienen un diámetro circular equivalentes promedio de 1 a 25 µm en una relación de área ocupada por poros de 30 a 80 %.

60 En la invención del elemento de contacto de silicio fundido anteriormente descrito, se prefiere que

- (1) la capa de cuerpo poroso sinterizado se forme sobre un sustrato cerámico;
- (2) una superficie del sustrato donde la capa de cuerpo poroso sinterizado se forma está compuesta de nitruro de silicio;
- 65 (3) el espesor de la capa de cuerpo poroso sinterizado es de 5 a 500 µm;
- (4) la capa de cuerpo poroso sinterizado contiene dióxido de silicio en una proporción del 2 % en masa o más,

pero menos del 50 % en masa; y

(5) la profundidad promedio de los poros presentes en la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado es 5  $\mu\text{m}$  o más.

5 De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un proceso para producir silicio cristalino, que comprende enfriar un silicio fundido sobre una superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado de cada uno de los elementos de contacto de silicio fundido para cristalizar el silicio fundido.

En la invención del proceso para producir silicio cristalino anteriormente descrito, se prefiere que

- 10 (1) el silicio fundido se obtenga por fusión de silicio sólido sobre la capa de cuerpo poroso sinterizado;
- (2) el silicio cristalino es silicio cristalino esférico, el silicio fundido se deja salir en estado de gotículas sobre la superficie del elemento de silicio fundido, y el silicio fundido se enfría en un estado de esfericidad conseguido por su tensión superficial para llevar a cabo la cristalización; y
- 15 (3) el silicio cristalino es silicio cristalino en forma de placa, se utilizan dos elementos de silicio fundido, y el silicio fundido se enfría mientras se intercala entre dos elementos de silicio fundido, donde la capa de cuerpo poroso sinterizado de cada elemento está dirigida hacia el interior, para llevar a cabo la cristalización.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona además un proceso para producir un elemento de contacto de silicio fundido, que comprende: revestir un sustrato con una dispersión de un cuerpo sinterizado, conteniendo la dispersión, en un disolvente orgánico, un polvo sinterizable que consiste esencialmente en nitruro de silicio en polvo, y 40 a 400 partes en volumen, con respecto a 100 partes en volumen del polvo sinterizable, de partículas de resina que se puede descomponer térmicamente que tiene un diámetro promedio de partícula de 1 a 25  $\mu\text{m}$ ; eliminar a continuación el disolvente orgánico por secado; eliminar a continuación las partículas de resina que se puede descomponer térmicamente mediante descomposición térmica; y sintetizar adicionalmente el polvo sinterizable a una temperatura de 1100 a 1700  $^{\circ}\text{C}$  para formar una capa de cuerpo poroso sinterizado. En la invención del proceso para producir un elemento de contacto de silicio fundido, se prefiere que

- 30 (1) se forme una superficie del sustrato donde la capa de cuerpo poroso sinterizado está compuesta de nitruro de silicio; y
- (2) el polvo sinterizable consista esencialmente de un nitruro de silicio en polvo que contiene dióxido de silicio en una proporción del 2 % o superior, pero menos del 50 % en masa.

### 35 Efectos de la invención

El elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención tiene al menos una superficie del mismo que comprende la capa de cuerpo poroso sinterizado que esencialmente consiste en nitruro de silicio, y que muestra una repulsión a líquidos excelente para el silicio fundido.

40 Cuando la capa de cuerpo poroso sinterizado se forma sobre el sustrato tal como un sustrato cerámico, además, se produce la deformación, agrietamiento o similares con mayor dificultad que cuando el elemento está compuesto solamente por el cuerpo poroso sinterizado. Además, la capa de cuerpo poroso sinterizado muestra una excelente repulsión a líquidos para el silicio fundido. Mediante el uso de dicho elemento como elemento de producción de silicio cristalino, por lo tanto, se puede producir silicio cristalino esférico o silicio cristalino en forma de grandes placas de una forma arbitraria y eficaz sobre una superficie de conformación de gran superficie.

50 Cuando se usa como elemento de producción de silicio cristalino, además, el elemento anterior tiene una repulsión a líquidos excelente para el silicio fundido como se ha descrito anteriormente. Por lo tanto, también se obtiene el efecto de que hay una pequeña superficie de contacto entre el elemento y el silicio fundido, y el silicio cristalino resultante tiene una cantidad mínima de inclusiones de impurezas. Adicionalmente, el elemento tiene el cuerpo sinterizado sobre su superficie, y por tanto se puede usar repetidamente, inalterado, para la producción de silicio cristalino, garantizando de esta forma su elevado valor industrial.

### 55 Breve descripción de los dibujos

La [Fig. 1] son fotografías del silicio, como materia prima, antes y después de la fusión.

Las [Figs. 2(a) a 2(c)] son vistas esquemáticas mostrando el esbozo de un proceso para producir silicio cristalino esférico en el Ejemplo 1.

60 Las [Figs. 3(a) a 3(c)] son vistas esquemáticas mostrando el esbozo de un proceso para producir silicio cristalino esférico en el Ejemplo 5.

La [Fig. 4] es una fotografía SEM de la superficie de un elemento de contacto de silicio fundido obtenida en el Ejemplo 1 (Muestra n.º 10).

La [Fig. 5] es una fotografía SEM de la superficie del elemento obtenido en el Ejemplo comparativo 1 (Muestra n.º 2).

65 La [Fig. 6] es una estereomicrografía de un silicio cristalino en forma de placa producido usando el elemento de contacto de silicio fundido del Ejemplo 1.

La [Fig. 7] es una estereomicrografía de un silicio cristalino en forma de placa producido usando el elemento de contacto de silicio fundido del Ejemplo comparativo 1.

La [Fig. 8] es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando el elemento del Ejemplo comparativo 1 (Muestra n.º 2).

La [Fig. 9] es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando un elemento de contacto de silicio fundido del Ejemplo 4 (Muestra n.º 7).

La [Fig. 10] es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando un elemento de contacto de silicio fundido del Ejemplo 4 (Muestra n.º 8).

La [Fig. 11] es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando un elemento de contacto de silicio fundido del Ejemplo 4 (Muestra n.º 9).

Las [Figs. 12(a) a 12(c)] son vistas esquemáticas mostrando el esbozo de un proceso para producir silicio cristalino en forma de placa en el Ejemplo 1.

Las [Figs. 13(a) a 13(c)] son vistas esquemáticas mostrando el esbozo de un proceso para producir silicio cristalino en forma de placa en el Ejemplo 5.

La [Fig. 14] es una fotografía SEM de la superficie de un elemento de contacto de silicio fundido obtenida en el Ejemplo 5.

La [Fig. 15] es una fotografía SEM de una sección transversal del silicio del elemento de contacto de silicio fundido obtenida en el Ejemplo 5.

La [Fig. 16] es una vista que muestre los resultados del apilamiento centrado del elemento de contacto de silicio fundido obtenido en el Ejemplo 5.

La [Fig. 17] es una fotografía del silicio cristalino esférico obtenido en el Ejemplo 5.

La [Fig. 18] es una fotografía del silicio cristalino en forma de placa obtenido en el Ejemplo 5.

La [Fig. 19] es una fotografía SEM de la superficie de un elemento de contacto de silicio fundido obtenida en el Ejemplo 6.

La [Fig. 20] es una fotografía SEM de una sección transversal del elemento de contacto de silicio fundido obtenida en el Ejemplo 6.

La [Fig. 21] es una vista que muestre los resultados del apilamiento centrado del elemento de contacto de silicio fundido obtenido en el Ejemplo 6.

La [Fig. 22] es una fotografía de silicio cristalino esférico obtenido en el Ejemplo 6.

La [Fig. 23] es una fotografía SEM de una sección transversal de un elemento de contacto de silicio fundido obtenida en el Ejemplo 7.

### Modo de llevar a cabo la invención

[Elemento de contacto de silicio fundido]

El elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención se caracteriza por tener una capa de cuerpo poroso sinterizado presente sobre al menos una superficie del mismo, donde la capa de cuerpo poroso sinterizado se obtiene calcinando un producto moldeado de una mezcla, que contiene partículas orgánicas que comprenden partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente y un polvo sinterizable que esencialmente consiste en nitruro de silicio, hasta que las partículas orgánicas desaparecen; y sinterizar adicionalmente el polvo sinterizable, y donde la capa de cuerpo poroso sinterizado tiene, formada sobre el mismo, poros derivados de las formas de las partículas orgánicas. La característica de que la capa de cuerpo poroso sinterizado consiste esencialmente en nitruro de silicio es necesaria para mostrar, junto con la estructura de los poros que se describe más adelante, una repulsión a líquidos excelente para un silicio fundido. Preferentemente, la proporción de nitruro de silicio en la capa de cuerpo poroso sinterizado es un 55 % en masa o más, especialmente un 70 % en masa o más.

En la capa de cuerpo poroso sinterizado, no están limitados otros componentes, salvo el nitruro de silicio, siempre que puedan constituir un cuerpo sinterizado. Sin embargo, se prefiere un componente que tenga la función de suprimir la contracción durante la sinterización y mantener las formas de los poros resultantes en el proceso de fabricación que se describe más adelante; concretamente, dióxido de silicio. Preferentemente, el dióxido de silicio está en una proporción del 2 % en masa o más, especialmente un 10 % en masa o más, para mostrar un efecto supresor de la contracción. Si hay una proporción excesiva del dióxido de silicio, la repulsión a líquidos del nitruro de silicio para el silicio fundido disminuye. Por lo tanto, la proporción preferida del dióxido de silicio es inferior al 50 % en masa, especialmente un 45 % en masa o menos, adicionalmente un 30 % en masa o menos.

En la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado de la presente invención, los poros que tienen un diámetro circular equivalentes promedio de 1 a 25  $\mu\text{m}$  están presentes en un estado disperso en una relación de área ocupada de 30 a 80 % como poros derivados de las formas de las partículas orgánicas anteriormente mencionadas.

En la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado, la relación de área dónde los poros están presentes (se puede denominar a partir de ahora en el presente documento como relación de área ocupadas por poros) se calcula usando el programa informático de procesamiento de imágenes (nombre comercial: A Zou-kun; literalmente, "Sr. Imagen A") de Asahi Kasei Engineering Corporation basándose en los datos electrónicos derivados de una fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido. El método de cálculo fue seleccionar cualquier intervalo a analizar, clasificar este intervalo en partes donde los poros están presentes, y otras partes por procesamiento

binario, obtener las áreas de las respectivas partes, y sumar el número de píxeles contenidos en estas áreas. El área que contiene todos los poros se dividió por el área total (la suma del área donde estaban presentes los poros y el área donde no hay poros presentes) para calcular la relación del área donde los poros están presentes. El diámetro circular equivalente promedio se calculó como un valor promedio obtenido basándose en la imagen de la fotografía.

La capa de cuerpo poroso sinterizado de la presente invención obtiene repulsión a líquidos (no mojabilidad) para el silicio fundido, por que se caracteriza por que el material consiste esencialmente en nitruro de silicio y la presencia de poros, y permite que se produzca repetidamente silicio cristalino esférico o en forma de placas (que se describe más adelante). El elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención tiene un ángulo de contacto de 140 grados o más con respecto al silicio fundido, y este valor significa una repulsión a líquidos elevada.

La capa de cuerpo poroso sinterizado de la presente invención tiene muchos poros presentes de forma dispersa en su superficie, como se muestra en la Fig. 4 y Fig. 14. Cada poro se presenta independientemente en una forma circular, pero algunos de los poros están presentes en una forma de poros plurales conectados entre sí.

Estos poros tienen un diámetro circular equivalente promedio de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , preferentemente 2 a 15  $\mu\text{m}$ , de promedio cuando la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado se observa directamente desde arriba. Esto es, si el diámetro circular equivalente promedio es inferior a 1  $\mu\text{m}$ , se produce la situación indeseable de que el silicio fundido es propenso a introducirse en el cuerpo sinterizado poroso por capilaridad, lo que conduce a una disminución en la repulsión a líquidos para el silicio fundido. No se prefiere un diámetro circular equivalente promedio superior a 25  $\mu\text{m}$ , porque el silicio fundido tiende a introducirse en los poros por su propio peso.

Si la "relación de área ocupada por poros" de los poros formados en la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado es inferior al 30 %, el área de contacto entre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado y el silicio fundido aumenta, lo que plantea problemas para mostrar suficiente repulsión a líquidos. Si la relación de área ocupada por poros supera el 80 %, el área que está en contacto, y soporta, el silicio fundido disminuye, facilitando la entrada del silicio fundido en los poros. Además, la resistencia de la capa de cuerpo poroso sinterizado tiende a disminuir notablemente.

Siempre que el elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención tenga la capa de cuerpo poroso sinterizado (que se forma sobre un sustrato) en su superficie, el resto de las estructuras del mismo no están limitadas.

Los respectivos poros presentes en la capa de cuerpo poroso sinterizado suelen formar orificios comunicantes en la dirección de la profundidad. Cuando la capa de cuerpo poroso sinterizado se forma sobre un sustrato cerámico, por ejemplo, se forman orificios comunicantes en la dirección de la profundidad, como se muestra en la Fig. 15 y Fig. 20, y estos orificios comunicantes comienzan en la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado y llegan tan dentro como sea posible en el sustrato poroso. La profundidad del orificio comunicante (la longitud en dirección vertical con respecto a la superficie de la capa de cuerpo sinterizado) se configura preferentemente a 5  $\mu\text{m}$  o más, especialmente 20  $\mu\text{m}$  o más, para mostrar eficazmente la repulsión a líquidos para el silicio fundido sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado. Si la profundidad de dichos orificios comunicantes es inferior a 5  $\mu\text{m}$ , la repulsión a líquidos para el silicio fundido tiende a disminuir.

Por lo tanto, el espesor de la capa de cuerpo poroso sinterizado se puede diseñar teniendo en cuenta la profundidad de los orificios comunicantes, y es preferentemente de 10  $\mu\text{m}$  o más, y 20  $\mu\text{m}$  o más adicionalmente preferentemente. Un espesor demasiado grande de la capa de cuerpo poroso sinterizado, sin embargo, da como resultado el efecto de nivelación, y no económico. Por lo tanto, su espesor es preferentemente de 500  $\mu\text{m}$  o menos.

La superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado de la presente invención es extremadamente lisa y, en general, el espesor de su superficie varía en el intervalo de aproximadamente 5 a 7  $\mu\text{m}$ .

En la presente invención, el sustrato actúa como soporte para mantener la resistencia del elemento de contacto de silicio fundido. El sustrato no está limitado, siempre que su material permita que la capa de cuerpo poroso sinterizado se forme sobre la misma. Se usa preferentemente un material cerámico o un material de carbono. Un material cerámico conocido públicamente se puede usar como el material cerámico. En general, el material cerámico es alúmina o nitruro de aluminio debido a su alto punto de fusión, resistencia y disponibilidad sencilla, pero el nitruro de silicio o vidrio de cuarzo también pueden utilizarse preferentemente.

La forma del sustrato no está limitada, y se puede decidir, según sea apropiado, de acuerdo a los usos previstos. Concretamente, cualquier forma, tal como una forma de placa, crisol o tubo, se puede adoptar.

El sustrato cerámico compuesto de un material cerámico y suponiendo la forma de una placa se describirán con más detalle. El espesor del sustrato cerámico no está limitado, pero un espesor de 0,5 mm o más, preferentemente 1 mm o más, más preferentemente 3 mm o más, garantiza suficiente función como sustrato. El estado superficial del sustrato no es limitado. Si la adhesión a la capa de cuerpo poroso sinterizado formado sobre el sustrato o la lisura de

## ES 2 600 652 T3

la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado se tiene en cuenta, sin embargo, la rugosidad de la superficie del sustrato se expresa preferentemente como un valor Ra de aproximadamente 1 a 3,0  $\mu\text{m}$ .

5 Si el sustrato cerámico comprende un material cerámico que no sea nitruro de silicio, la superficie del sustrato donde la capa de cuerpo poroso sinterizado se forma está compuesta preferentemente de nitruro de silicio. Esto es, el sustrato cerámico y la capa de cuerpo poroso sinterizado no tienen necesariamente el mismo coeficiente de expansión térmica, y, por tanto, se puede producir el despegado debido a la diferencia en el coeficiente de expansión térmica, con el resultado de que ambos se pueden separar entre sí. En este caso, la superficie del sustrato cerámico está compuesto de nitruro de silicio, por lo que dichos problemas se pueden suprimir. El espesor de la superficie que comprende nitruro de silicio se suele seleccionar en el intervalo de 2 a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente 5 a 30  $\mu\text{m}$ . Cuando la superficie del sustrato cerámico está formada por nitruro de silicio, además, es una realización preferida añadir al nitruro de silicio, si se desea, dióxido de silicio en una cantidad adecuada, por ejemplo, 2 a 50 % en masa, como componente para estimular la sinterización para evitar la contracción durante la sinterización.

15 Las características anteriormente descritas del sustrato poroso y la capa de cuerpo poroso sinterizado se pueden aplicar a un sustrato de otra forma u otro material.

[Proceso para producir un elemento de contacto de silicio fundido]

20 El elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención se obtiene básicamente por moldeo de una mezcla de un cuerpo sinterizado para obtener un producto moldeado, comprendiendo la mezcla un polvo sinterizable que esencialmente consiste en nitruro de silicio en polvo, y 40 a 400 partes en volumen, con respecto a 100 partes en volumen del polvo sinterizable, de partículas de resina que se puede descomponer térmicamente que tiene un diámetro promedio de partícula de 1 a 25  $\mu\text{m}$ ; calcinar el producto moldeado para hacer desaparecer las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente; y sinterizar adicionalmente el polvo sinterizable a una temperatura de 1100 a 1700  $^{\circ}\text{C}$ . Los poros derivados de las formas de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente se forman en el cuerpo sinterizado resultante.

30 Un método que se describe más adelante, que utiliza una dispersión de un cuerpo sinterizado obtenido por dispersión de la mezcla anterior en un disolvente orgánico, se prefiere desde los puntos de vista del control del espesor de la capa de cuerpo poroso sinterizado y la facilidad del proceso de fabricación.

35 En el método de producción del elemento de contacto de silicio fundido, no existen limitaciones de la pureza, diámetro de partículas, distribución del tamaño de partícula, etc. del nitruro de silicio en polvo que sirve como el componente principal del polvo sinterizable. Sin embargo, a la vista del fin de la invención, que es la producción de silicio cristalino para placas solares, la pureza es preferentemente del 99,99 % o mayor. El diámetro promedio de partículas es preferentemente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ , y se puede usar como tal un producto comercialmente disponible que tenga las propiedades anteriormente mencionadas.

40 Respecto a la proporción del nitruro de silicio en el polvo sinterizable, el nitruro de silicio muestra sus efectos, si actúa como un componente principal, a saber, si su proporción supera el 50 % en masa. Para formar la capa de cuerpo poroso sinterizado que muestra una mejor repulsión a líquidos para el silicio fundido, sin embargo, la proporción preferida es del 55 % en masa o más, especialmente un 70 % en masa o más.

45 No están limitados los componentes distintos al nitruro de silicio en el polvo sinterizable, si el componente es un polvo que tiene capacidad de sinterización. Sin embargo, el componente preferido es un componente que tiene la acción de promover la sinterización y la supresión de la contracción durante la sinterización, concretamente, dióxido de silicio. Esto es, si se intenta formar la capa de cuerpo poroso sinterizado con el uso de una mezcla o dispersión para un cuerpo sinterizado que no incluye un dióxido de silicio en polvo, se produce un acortamiento importante durante la sinterización tras la retirada de las partículas de resina que se descomponen térmicamente que se describe más adelante, y la formación estable de poros deja de ser posible. Esto no es deseable.

50 Para producir el efecto de suprimir la contracción durante la sinterización, por lo tanto, dicho dióxido de silicio se utiliza preferentemente en una proporción del 2 % en masa o más, particularmente, 10 % en masa o más. La presencia de demasiado dióxido de silicio disminuye la repulsión a líquidos del nitruro de silicio para el silicio fundido. Por lo tanto, la proporción preferida es inferior al 50 % en masa, particularmente, 45 % en masa o menos, adicionalmente preferentemente un 40 % en masa o menos.

60 La pureza del dióxido de silicio es preferentemente del 99,99 % o mayor. El diámetro promedio de partículas es de 0,05 a 2  $\mu\text{m}$ , preferentemente 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ . Se puede usar sin cambios un producto comercialmente disponible que tenga dichas propiedades.

65 Las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente son un componente que actúa para formar los poros predeterminados anteriormente mencionados al someterse a una etapa de descomposición térmica y a una etapa de sinterización que se describen más adelante. Esto es, los diámetros de partícula de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente se reflejan en los diámetros de los poros de la capa de cuerpo poroso

5 sinterizado tras la sinterización, mientras que la cantidad de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente cargadas se refleja en la relación de área ocupada por poros anteriormente mencionada. Por lo tanto, deben usarse partículas de resina que tiene un diámetro promedio de partícula de 1 a 25  $\mu\text{m}$ ; preferentemente de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , como las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, y es necesario cargar de 40 a 400 partes en volumen, con respecto a 100 partes en volumen del polvo sinterizable, de las partículas de resina de tal forma que la relación del área total de los poros por área de referencia de la superficie tiene un valor predeterminado.

10 Una resina que se puede descomponer térmicamente que constituye las partículas anteriores no está limitada, siempre que sea una resina que se descomponga térmicamente a una temperatura predeterminada. Sin embargo, esto no se prefiere si la resina permanece en la capa de cuerpo poroso sinterizado tras la descomposición térmica y sinterización, y penetra después en el silicio cristalino resultante para contaminarlo. Es preferible que las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente tengan un peso específico igual o menor a la gravedad específica del polvo sinterizable, porque cuando la dispersión anteriormente mencionada reviste la superficie del sustrato, las partículas de resina que se puede descomponer térmicamente pueden estar de forma fiable sobre la superficie del revestimiento.

20 Por lo tanto, una resina de hidrocarburo tal como una poliolefina o poliestireno, un condensado de benzoguanamina-formaldehído, o una resina de acrilato se prefiere como la resina que se puede descomponer térmicamente. En particular, se prefiere la resina de acrilato, que deja pocos restos de carbono derivado de la resina tras la sinterización.

25 Los ejemplos de la resina de acrilato son partículas perfectamente esféricas de polimetacrilato de metilo reticulado ("serie MBX", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.), partículas esféricas perfectas de polimetacrilato de butilo reticulado ("serie BMX", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.), partículas de resina de metacrilato ("Techpolymer IBM-2", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.), partículas esféricas perfectas de poliestireno reticulado ("serie SBX", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.), partículas esféricas perfectas de poliácrlato reticulado ("serie ARX", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.), y partículas esféricas perfectas de polimetacrilato de metilo reticulado ("serie SSX (monodisperso)", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.). Como estas resinas de acrilato están disponibles en diferentes diámetros de partícula y distribuciones de tamaño de partículas, se pueden usar de acuerdo con el objetivo de la presente invención.

35 Se utiliza preferiblemente una dispersión de un cuerpo sinterizado, que tiene los componentes anteriormente mencionados dispersos en un disolvente orgánico.

40 En detalle, lo primero de todo, el polvo sinterizable que esencialmente consiste en nitruro de silicio en polvo, y 40 a 400 partes en volumen, con respecto a 100 partes en volumen del polvo sinterizable, de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente que tienen un diámetro promedio de partícula de 1 a 25  $\mu\text{m}$  se dispersan en un disolvente orgánico para preparar una dispersión de un cuerpo sinterizado. Después, el sustrato cerámico se revista con la dispersión, y posteriormente el disolvente orgánico se elimina por secado. Después, las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente se descomponen térmicamente para su eliminación. Después, se realiza la sinterización para formar la capa de cuerpo poroso sinterizado.

45 En el método de producción anterior, un sustrato compuesto de cualquiera de los materiales anteriormente ilustrados se utiliza preferentemente como el sustrato cerámico. Cuando el sustrato cerámico comprende un material cerámico que no sea nitruro de silicio, el método para constituir la superficie del sustrato cerámico, sobre el que se forma la capa de cuerpo poroso sinterizado, a partir del nitruro de silicio es, por ejemplo, recubrir un sustrato cerámico con una dispersión del nitruro de silicio en polvo, o una mezcla de este polvo y dióxido de silicio en polvo, en un disolvente orgánico, y a continuación calcinar el recubrimiento de 100 a 700  $^{\circ}\text{C}$ .

50 El disolvente orgánico utilizado no está limitado. Si el objetivo es producir silicio cristalino para su uso en paneles solares, sin embargo, se prefiere un disolvente orgánico que se evapore con facilidad, que esté compuesto de carbono, hidrógeno, y opcionalmente átomos de oxígeno, para evitar la entrada de impurezas (átomos). Concretamente, los hidrocarburos disolventes tales como tolueno, y los disolventes alcohólicos tales como alcohol n-octílico y etilenglicol se ilustran como disolventes preferidos.

60 La cantidad del disolvente orgánico anterior utilizado no está limitada, y se determina, según sea apropiado, de forma que la dispersión de cuerpo sinterizado tenga una viscosidad tal que sea adecuada para el método de revestimiento que se describe más adelante.

En la mezcla o dispersión del para el cuerpo sinterizado, los aditivos, por ejemplo, un auxiliar de sinterización tal como óxido de magnesio u óxido itrio, y un dispersante para garantizar la estabilidad de dispersión de la dispersión, se pueden combinar, según sea apropiado, además de los componentes esenciales anteriormente mencionados.

65 La secuencia de mezclado, o el método de mezclado, del polvo sinterizable y las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, además de los aditivos opcionales incorporados, y el disolvente orgánico, no está



limitada.

5 La mezcla preparada para un cuerpo sinterizado se moldea según un método, tal como moldeo por compresión, para formar un producto modelado. El producto modelado se somete en primer lugar a descomposición térmica de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, y a continuación se calcina a una temperatura de 1100 a 1700 °C para la sinterización, para preparar de esta forma un cuerpo sinterizado poroso.

10 Una operación para descomponer térmicamente las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente en el producto moldeado para eliminarlas se puede llevar a cabo durante la calcinación prevista para la sinterización. Se prefiere, sin embargo, calcinar el producto moldeado a una temperatura, que sea 50 a 300 °C mayor que la temperatura de descomposición térmica de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, antes de realizar la sinterización, descomponiendo térmicamente las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente para eliminarlas. Como atmósfera en el momento de la descomposición térmica, se usa sin restricción una atmósfera donde se pueden descomponer las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente. En general, dicha calcinación para la descomposición térmica se lleva a cabo en presencia de oxígeno, normalmente en aire, para la eliminación eficaz del carbono formado por la descomposición.

20 El producto moldeado que tiene un esqueleto poroso, que se ha formado tras eliminación de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente mediante la operación anterior, se calienta a continuación de 1100 a 1700 °C, preferentemente de 1100 a 1550 °C, especialmente preferentemente de 1400 a 1530 °C, para los fines de la sinterización, por lo cual se forma el cuerpo poroso sinterizado deseado. Al seleccionar dicha temperatura de calcinación, se puede disminuir la deformación o agrietamiento del cuerpo poroso sinterizado resultante. La sinterización se lleva a cabo preferentemente bajo atmósfera inerte, por ejemplo, bajo una atmósfera tal como un gas nitrógeno. El tiempo de sinterización es 1 o más largo, preferentemente 2 horas o más tiempo. Un tiempo de sinterización puede contraer o colapsar los poros formados en la superficie. Por lo tanto, el tiempo de sinterización es preferentemente 30 horas o más corto.

30 Cuando la dispersión para el cuerpo sinterizado se utiliza para formar la capa de cuerpo poroso sinterizado sobre el sustrato, como soporte, en el proceso de fabricación del elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención, la dispersión reviste la superficie del sustrato, tal como el sustrato cerámico, hasta un espesor predeterminado. El método de revestimiento no está limitado, y se puede usar un método tal como el revestimiento con giro, revestimiento por inmersión, revestimiento mediante rodillo, revestimiento en matriz, revestimiento con flujo, o pulverización. Desde el punto de vista de la calidad del aspecto o el control del espesor de la película, sin embargo, el método preferido es el revestimiento con giro. Si no se obtiene un espesor suficiente mediante el revestimiento una vez realizado, como en la técnica de revestimiento con giro, se aplica la dispersión, a continuación, el disolvente orgánico se seca, y a continuación el revestimiento se vuelve a realizar. Al repetir este método de revestimiento, se puede formar una capa con el espesor deseado.

40 Una vez que la dispersión para el cuerpo sinterizado se ha aplicado al sustrato hasta el espesor predeterminado, el disolvente orgánico se elimina por secado. En lo que respecta a las condiciones del secado, se prefiere calentar el revestimiento hasta una temperatura que sea igual o mayor que sea igual o mayor que el punto de ebullición del disolvente orgánico.

45 Después, se lleva a cabo el calentamiento a una temperatura igual o superior a la temperatura de descomposición de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, por lo que las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente se descomponen y se eliminan. El resultado es la formación de una capa que comprende una estructura porosa derivada de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente. Además, la capa se calcina a la temperatura de sinterización anteriormente mencionada para formar una capa de cuerpo poroso sinterizado sobre el sustrato.

50 La eliminación del disolvente por secado y la eliminación de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, y adicionalmente la sinterización se pueden llevar a cabo consecutivamente en el mismo dispositivo, cambiándose el gas o la temperatura, o se pueden realizar secuencialmente en diferentes dispositivos.

55 [Proceso para fabricar el silicio cristalino]

60 Sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con la presente invención, un fundido obtenido por fusión del material de silicio se enfría para su cristalización, para producir de esta forma silicio cristalino.

65 En respecto al silicio fundido, un fundido formado separadamente por fusión se puede colocar sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado mantenida a una temperatura igual o superior a la temperatura de fusión del silicio. Como alternativa, una cantidad predeterminada de silicio sólido se puede colocar sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado, y a continuación mantenerse a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión de 1414 °C del silicio, preferentemente de 1420 a 1480 °C, por un medio de calentamiento tal como una bobina de alta frecuencia o un calentador de tipo resistencia de calentamiento, con el fin de la fusión. La etapa de

fusión anterior, una etapa de cristalización con enfriamiento tras la fusión, y una etapa de tratamiento posterior tal como una etapa de templado se puede realizar, cada una de ellas, en una atmósfera de gas inerte donde se ha disminuido al máximo el agua y el oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de gas argón de gran pureza.

5 El silicio sólido no está limitado, y como el silicio sólido se puede usar polvo, terrones, un producto triturado o similar de silicio que se ha obtenido con un método de producción existente como el método de crecimiento de cristales o el método de goteo. Su cristalinidad no tiene importancia. Para producir silicio cristalino para un panel solar de acuerdo con la presente invención, es suficiente con que la pureza del silicio sólido sea del 99,9999 % o mayor.

10 La cristalización con enfriamiento se puede llevar a cabo realizando el enfriamiento, según sea apropiado, en el estado fundido en condiciones que permitan la cristalización. En general, se prefiere enfriar el fundido a aproximadamente 700 °C a una velocidad de enfriamiento de 50 a 300 °C/hora. El silicio cristalino obtenido mediante enfriamiento para cristalización se somete preferentemente a templado, donde bien se mantiene una temperatura predeterminada durante el enfriamiento, o el enfriamiento va seguido de un recalentamiento para mantener la temperatura, en un intento de disminuir las tensiones o defectos del cristal en los límites de grano para mejorar la cristalinidad. La temperatura de templado adecuada es de 900 a 1350 °C, y el tiempo de templado adecuado es de 1 a 24 horas. El templado es especialmente eficaz si la velocidad de enfriamiento es relativamente rápida.

15 Los métodos de fabricación para silicio cristalino esférico y silicio cristalino en forma de placas, respectivamente, se describirá detalladamente en lo sucesivo.

20 En la producción del silicio cristalino esférico, las piezas de silicio sólidos se colocan en intervalos adecuados sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido. En este caso, las cantidades de estas piezas colocadas se ajusta preferentemente de tal forma que las cantidades de piezas de silicio individuales presentes sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado será de 5 mg a 1 g cuando se convierten en el fundido. Después, el silicio sólido se funde con el método anteriormente mencionado, por el cual el material fundido se convierte en esférico debido a la tensión superficial del silicio fundido y la repulsión a líquidos de la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado. La Fig. 1 muestra fotografías del silicio antes de la fusión y la forma esférica del silicio después de la fusión.

25 El suministro de silicio sobre la capa de cuerpo poroso sinterizado no está limitada al suministro en forma sólida, sino que también se puede realizar haciendo gotear un silicio fundido, que se ha formado mediante una fusión separada, sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado, preferentemente, la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado se ha calentado hasta el punto de fusión o superior del silicio.

30 Tras la formación de las esferas, la cristalización con enfriamiento, el templado, y el enfriamiento se realizan según los métodos anteriormente mencionados para obtener el silicio cristalino esférico. Las Figs. 2(a) a 2(c) y las Figs. 3(a) a 3(c) muestran esquemáticamente el proceso de fabricación. El silicio esférico obtenido de esta forma es silicio cristalino con un marcado brillo metálico. Su forma cristalina a menudo es gemelar.

35 El silicio esférico anterior contiene átomos de carbono o de oxígeno remanentes, y adicionalmente átomos de nitrógeno o hierro remanentes, a una concentración tan baja que se puede usar, en el estado inalterado, como un silicio cristalino para paneles solares. Los tamaños se los cristales esféricos se pueden controlar arbitrariamente por el control de la cantidad de silicio sólido utilizado o los intervalos entre las fusiones. Normalmente, se puede obtener un silicio cristalino esférico con un diámetro de partícula de 1 a 5 mm.

40 En la producción del silicio cristalino en forma de placas, por otra parte, el silicio sólido se intercala entre las capas de cuerpo poroso sinterizados de al menos dos de los elementos de contacto de silicio fundidos mantenidos horizontalmente, y se funde, con peso colocado sobre el elemento de contacto de silicio fundido superior. Las Figs. 12(a) a 12(c) y las Figs. 13(a) a 13(c) muestran esquemáticamente el proceso de fabricación. Además, el silicio cristalino en forma de placas también se puede producir manteniendo el silicio sólido verticalmente, y aplicar el proceso de solidificación unidireccional. Las etapas posteriores, incluyendo la cristalización, se llevan a cabo según el método de producción del silicio cristalino esférico. El silicio cristalino esférico en forma de placa puede tener un tamaño y un espesor controlado por el tamaño o la forma del elemento de contacto de silicio fundido usado, la cantidad de silicio sólido utilizado, y el peso (es decir, la pesa) del artículo usado como peso.

45 El elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención no es solamente útil como un elemento para la producción del silicio cristalino anteriormente mencionado, sino también como elemento constituyente de un recipiente para trabajar con un fundido de silicio, por ejemplo, un crisol para fundir silicio, o un recipiente de colada para la producción de lingotes. En tales casos, se prefiere que se use el elemento de contacto de silicio fundido que tenga la capa de cuerpo poroso sinterizado formada sobre el sustrato cerámico, y se compondrá un recipiente de tal forma que el sustrato cerámico de este elemento sirva como material estructural y la capa de cuerpo poroso sinterizado se convierta en una superficie interna.

50

55

60

65

## Ejemplos

A partir de ahora en el presente documento, la presente invención se describirá específicamente por referencia a sus Ejemplos, pero la presente invención no está limitada en forma alguna a estos Ejemplos. Además, no todas las combinaciones de las características descritas en los Ejemplos son esenciales para los medios para resolver los problemas que la presente invención adopta.

### Ejemplo 1 (Referencia)

#### [Producción del elemento de contacto de silicio fundido]

Un 30 % en masa de un nitruro de silicio en polvo que tiene un diámetro de partículas de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , un 20 % en masa de un dióxido de silicio en polvo amorfo que tiene un diámetro de partículas de 1,8 a 2  $\mu\text{m}$ , y un 50 % en masa de partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente que tienen un diámetro promedio de partícula de 5  $\mu\text{m}$  (Techpolymer "SSX-105", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.; polimetacrilato de metilo reticulado) se pesaron y se mezclaron en un mortero de alúmina durante 10 minutos. La mezcla pulverulenta se moldeó en prensa a 8 kN para formar un producto moldeado en forma de disco que tenía un diámetro de 20 mm y un espesor de 10 mm. Este producto moldeado se calentó al aire durante 3 horas a 500 °C y durante 6 horas a 1100 °C con el uso de un horno mufla (horno eléctrico), evaporando y eliminando de esta forma las partículas esféricas del compuesto orgánico para obtener un elemento de contacto de silicio fundido (Muestra n.º 10 de la Tabla 1).

La Fig. 4 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una superficie de una capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido resultante. Su ampliación es de 1000 veces, y se indica en la fotografía un segmento lineal que muestra una longitud de 10  $\mu\text{m}$ . Se confirmó que el elemento preparado tenía poros dispersos sobre su superficie, teniendo los poros un diámetro circular equivalente promedio de 5  $\mu\text{m}$  y presentes en una relación de área ocupada por poros del 60 %. Se supone que la presencia de estos poros potencia la repulsión de líquidos para un silicio fundido y disminuye notablemente la infiltración del silicio fundido dentro del elemento de contacto de silicio fundido.

#### [Producción de silicio cristalino esférico]

Una oblea de silicio (10 mg) se colocó sobre el elemento de contacto de silicio fundido resultante, y la oblea de silicio se fundió usando un horno eléctrico tubular. Se usó como atmósfera un gas argón (G2) de alta pureza, y se extrajeron el agua y el oxígeno mediante un dispositivo de purificación. La fusión de la oblea de silicio se realizó manteniendo la oblea de silicio durante 6 minutos a 1480 °C, y la velocidad de enfriamiento se ajustó a 150 °C/hora. El silicio solidificó en forma de esferas que tenían un diámetro de aproximadamente 2 mm. El ángulo de contacto entre el silicio fundido y los elementos era de aproximadamente 160 grados. La separación entre el silicio cristalino y el elemento fue muy sencilla. No se observó introducción del silicio en la superficie del elemento. La superficie de silicio contenía pocas impurezas, y tomó un brillo metálico.

#### [Producción de silicio cristalino en forma de placa]

La Fig. 6 muestra el estado del silicio cristalino en forma de placa resultante y el elemento de contacto de silicio fundido usado, cuando el silicio cristalino en forma de placa se produjo.

Se observó una introducción mínima del silicio en la superficie del elemento de contacto de silicio fundido. Incluso aunque se produjo la pequeña inserción del silicio dentro del elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención, un lijado de la superficie del elemento con un papel de lija eliminó inmediatamente el silicio, y, por tanto, la profundidad de la introducción se considera pequeña. De este modo, el elemento de contacto de silicio fundido se puede usar cualquier número de veces.

Al cambiar las condiciones de producción, se obtuvieron con éxito varios productos de silicio cristalino en forma de placa que medían 15 mm cuadrados y tenían espesores controlados de 250 a 800  $\mu\text{m}$ .

### Ejemplo comparativo 1

#### [Producción del elemento de contacto de silicio fundido]

Sin adición de partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, un 60 % en masa de un nitruro de silicio en polvo que tiene un diámetro de partículas de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , y un 40 % en masa de un dióxido de silicio en polvo amorfo que tiene un diámetro de partículas de 1,8 a 2  $\mu\text{m}$ , se pesaron y se mezclaron en un mortero de alúmina durante 10 minutos. La mezcla pulverulenta se moldeó en prensa a 8 kN para formar un producto moldeado en forma de disco que tenía un diámetro de 20 mm y un espesor de 10 mm. Este producto moldeado se calentó al aire durante 3 horas a 500 °C y durante 6 horas a 1100 °C con el uso de un horno mufla, para obtener de esta forma un elemento de cuerpo sinterizado (Muestra n.º 2 de la Tabla 1). La Fig. 5 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una superficie del elemento de cuerpo sinterizado resultante. La superficie del elemento mostró

irregularidades, pero no indicó la presencia de poroso.

[Producción de silicio cristalino esférico]

5 Usando el elemento de cuerpo sinterizado preparado, se produjo silicio cristalino esférico de la misma forma que en el Ejemplo 1. El silicio cristalino solidificó en forma de esferas que tenían un diámetro de aproximadamente 2 mm. El ángulo de contacto entre el silicio fundido y los elementos era de aproximadamente 160 grados. La separación entre el silicio solidificado y el elemento fue bien, pero menor a la del Ejemplo 1. Se observó introducción del silicio en la superficie del elemento. Casi toda la superficie de silicio quedó cubierta de impurezas, y se observó poco brillo metálico. En la Fig. 8 se muestra una micrografía estereoscópica del silicio cristalino esférico resultante.

[Producción de silicio cristalino en forma de placa]

15 La Fig. 7 muestra el estado del silicio cristalino en forma de placa resultante y el elemento usado, cuando el silicio cristalino en forma de placa se produjo. Incluso con el uso de este elemento, se puede preparar el silicio cristalino en forma de placa, pero se observó una introducción importante de silicio en la superficie del elemento. Basándose en estos resultados, el elemento de contacto de silicio fundido del Ejemplo 1 demuestra ser fiablemente eficaz en la prevención de la introducción de silicio en el mismo. La observación de una sección rota en el elemento que había tenido introducción reveló que el silicio fundido había penetrado hasta una profundidad de al menos 170  $\mu\text{m}$  desde la superficie del elemento. Adicionalmente, también se observó que el silicio fundido introducido había reaccionado con los componentes de nitruro de silicio y dióxido de silicio del elemento. Por lo tanto, fue extremadamente difícil extraer el silicio introducido del elemento, y fue imposible volver a utilizar el elemento.

Ejemplo comparativo 2

25 Se produjeron elementos de cuerpo sinterizado de la misma forma que en el Ejemplo comparativo 1, salvo que no se incorporaron las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, y se usaron las formulaciones de materiales mostradas en las Muestras números 1 y 3 de la Tabla 1.

30 Usando cada uno de los elementos de cuerpo sinterizado resultantes, se produjo silicio cristalino esférico de la misma forma. Los resultados también se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Referencia)

35 [Producción del elemento de contacto de silicio fundido]

La proporción de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente que se mezclaron fue inferior a la del Ejemplo 1. Esto es, se produjo un elemento de contacto de silicio fundido (Muestra n.º 5, Tabla 1) de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se utilizó un 42 % en masa de un nitruro de silicio en polvo que tiene un diámetro de partículas de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , un 28 % en masa de un dióxido de silicio en polvo amorfo que tiene un diámetro de partículas de 1,8 a 2  $\mu\text{m}$ , y un 30 % en masa de partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente que tienen un diámetro promedio de partícula de 5  $\mu\text{m}$ . Se confirmó que el elemento preparado tenía poros dispersos sobre su superficie, teniendo los poros un diámetro circular equivalente promedio de 5  $\mu\text{m}$  y presentes en una relación de área ocupada por poros del 30 %.

[Producción de silicio cristalino esférico]

50 Usando el elemento de contacto de silicio fundido preparado, se produjo silicio cristalino esférico de la misma forma que en el Ejemplo 1. El silicio cristalino solidificó en forma de esferas que tenían un diámetro de aproximadamente 2 mm. El ángulo de contacto entre el silicio fundido y los elementos era de aproximadamente 160 grados. La separación entre el silicio cristalino y el elemento fue muy sencilla, y solamente se observó una leve introducción del silicio en la superficie del elemento. Las impurezas en la superficie del silicio cristalino fueron algo elevadas, y hubo poco brillo metálico. Una comparación entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo 1 mostró que era deseable incorporar el 50 % en masa como cantidad de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente.

Ejemplo 3 (Referencia)

[Producción del elemento de contacto de silicio fundido]

60 Se trata de un ejemplo donde se añadió óxido de magnesio (MgO) como auxiliar de sinterización. Un 30 % en masa de un nitruro de silicio en polvo que tiene un diámetro de partículas de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , un 20 % en masa de un dióxido de silicio en polvo amorfo que tiene un diámetro de partículas de 1,8 a 2  $\mu\text{m}$ , y un 50 % en masa de partículas esféricas de compuesto orgánico que tenían un diámetro promedio de partícula of 5  $\mu\text{m}$  se pesaron junto con la adición de un 3 % en masa basado en el sistema material completo de óxido de magnesio. Estos materiales se mezclaron en un mortero de alúmina durante 10 minutos. La mezcla pulverulenta se moldeó en prensa a 8 kN para formar un producto moldeado en forma de disco que tenía un diámetro de 20 mm y un espesor de 10 mm. Este

5 producto moldeado se calentó al aire durante 3 horas a 500 °C y durante 6 horas a 1100 °C con el uso de un horno mufla, evaporando y eliminando las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente de esta forma. Después, el sistema se calcinó durante 6 horas a 1400 °C en una atmósfera de argón (G2) de alta pureza para obtener un elemento de contacto de silicio fundido (Muestra n.º 12 de la Tabla 1). Se confirmó que el elemento  
 5 preparado tenía poros dispersos sobre su superficie, teniendo los poros un diámetro circular equivalente promedio de 4 µm y presentes en una relación de área ocupada por poros del 50 %.

10 La incorporación del auxiliar de sinterización mejoró la resistencia del elemento de contacto de silicio fundido. Además, la calcinación principal a 1400 °C o superior permitió disminuir la cantidad de impurezas que se introducen en el silicio cristalino en el momento de la producción de silicio cristalino, y permitió obtener un brillo metálico intrínseco, que apareció claramente en la superficie del silicio cristalino.

[Producción de silicio cristalino esférico]

15 Usando el elemento de contacto de silicio fundido preparado, se produjo silicio cristalino esférico de la misma forma que en el Ejemplo 1. El silicio cristalino solidificó en forma de esferas que tenían un diámetro de aproximadamente 2 mm. El ángulo de contacto entre el silicio fundido y los elementos era de aproximadamente 140 grados. Se observó que la repulsión a líquidos era ligeramente inferior que cuando no se usaba auxiliar de sinterización. La separación  
 20 entre el silicio solidificado y el elemento fue sencilla, y solamente se observó una leve introducción del silicio en la superficie del elemento. La superficie de silicio contenía pocas impurezas, y tomó un brillo metálico.

Ejemplo 4 (Referencia)

25 Los elementos de contacto de silicio fundido se produjeron de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que se usaron las formulaciones materiales mostradas en las Muestras números 4 (Ejemplo comparativo -no forma parte de la presente invención), 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14 y 15 de la Tabla 1. Se confirmó que los elementos preparados tenían  
 30 poros dispersos sobre su superficie, teniendo los poros los diámetros circulares equivalentes promedio mostrados en la Tabla 2 y presentes en las relaciones de área ocupada por poros de la Tabla 2. Usando cada uno de los elementos de contacto de silicio fundidos resultantes, se produjo silicio cristalino esférico de la misma forma que en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran colectivamente en la Tabla 1.

35 La Fig. 9 es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando el elemento de contacto de silicio fundido de la Muestra n.º 7. La Fig. 10 es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando el elemento de contacto de silicio fundido de la Muestra n.º 8. La Fig. 11 es una estereomicrografía de un silicio cristalino esférico producido usando el elemento de contacto de silicio fundido de la Muestra n.º 9. Cuando se usó el elemento de contacto de silicio fundido preparado usando las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente, se encontraron pocas impurezas en la superficie del silicio cristalino, y se observó  
 40 claramente brillo metálico. Adicionalmente, se descubrió que el elemento de contacto de silicio fundido (Muestra n.º 9) que implicó un aumento en la temperatura de sinterización tenía un brillo metálico notable y contenía la menor cantidad de impurezas.

45 Cuando los productos de silicio cristalino esférico se fabricaron usando los elementos de las muestras números 8 y 9, se observó la introducción del silicio en la superficie del elemento, pero menos que para las muestras números 1, 2 y 3.

n.º de Muestra	1	2	3	4	5	6	7	
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% en masa)	50	60	70	28	42	56	20	
SiO <sub>2</sub> (% en masa)	50	40	30	42	28	14	30	
Partículas de resina que se pueden descomponer por calor (% en masa)	0	0	0	30	30	30	50	
Temp. de calcinación del sustrato (°C)	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	
MgO (% en masa)								
Introducción	sí	sí	sí	leve	leve	leve	no	
Impurezas	muchas	muchas	muchas	muchas	muchas	muchas	pocas	
Brillo metálico	no	no	no	poco	poco	poco	sí	
n.º de Muestra	8	9	10	11	12	13	14	15

Tabla 1								
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% en masa)	20	20	30	30	30	40	47,5	50
SiO <sub>2</sub> (% en masa)	30	30	20	20	20	10	2,5	0
Partículas de resina que se pueden descomponer por calor (% en masa)	50	50	50	50	50	50	50	50
Temp. de calcinación del sustrato (°C)	1480	1580	1100	1400	1400	1100	1100	1100
MgO (% en masa)								
Introducción	sí	sí	no	no	no	no	no	no
Impurezas	pocas	pocas	pocas	pocas	pocas	pocas	pocas	pocas
Brillo metálico	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí	sí
Las muestras con números 1 a 4 son Ejemplos comparativos y las Muestras 5 a 15 son Ejemplos de referencia que no forman parte de la presente invención								

Tabla 2		
n.º de Muestra	Relación de área ocupada por poros (%)	Diámetro circular equivalente promedio (µm)
4	25	4
6	30	5
7	50	5
8	50	4
9	50	4
11	50	5
13	50	5
14	50	5
15	50	5

5 La muestra n.º 4 es un Ejemplo comparativo; Las muestras números 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14 y 15 son Ejemplos de referencia (no forman parte de la presente invención)

Ejemplo 5

10 [Producción del elemento de contacto de silicio fundido usando sustrato]

15 100 partes en volumen de partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente perfectamente esféricas con diámetro promedio de partícula de 5 µm (Techpolymer "SSX-105", producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.; polimetacrilato de metilo reticulado) se añadieron a 100 partes en volumen de un polvo sinterizable compuesto por un 70 % en masa de un nitrato de silicio en polvo con un diámetro promedio de partícula de 0,5 µm (producido por Ube Industries, Ltd.) y un 30 % en masa de un dióxido de silicio en polvo amorfo que tiene un diámetro promedio de partícula de 1,9 µm. Además, 600 partes en peso de etilenglicol y 0,05 partes en peso de Disperb yk-164 (producido por BYK) que sirve como agente dispersante se añadieron con respecto a 100 partes en peso de los polvos sinterizables. Estos materiales se mezclaron con agitación. Durante la agitación, la viscosidad de la dispersión se midió cuando fue necesario. La dispersión se usó en el momento donde la viscosidad se hizo menor para el siguiente revestimiento con giro como dispersión para un cuerpo sinterizado:

25 Un sustrato de nitrato de aluminio (42x42 mm, espesor 2 mm) se colocó sobre un bloque de soporte de un dispositivo de revestimiento con giro ("Rinser Dryer SPDY-1", producido por Tokiwa Vacuum Equipment Co., Ltd.), y la dispersión anterior se revisó con giro sobre la superficie del sustrato. El sustrato de nitrato de aluminio revestido por giro con la dispersión se calentó durante 3 horas a 500 °C al aire, y adicionalmente durante 6 horas a 1100 °C bajo atmósfera de nitrógeno, con el uso de un horno mufla (horno eléctrico), para obtener un elemento de contacto de silicio fundido de la presente invención.

30 La Fig. 14 muestra una micrografía electrónica de barrido (SEM) de una superficie de una capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento resultante. Como se muestra en la Fig. 14, muchos poros circulares (diámetro promedio de poro 5 µm) estaban presentes de forma casi uniforme en la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado. Algunos de los poros estaban conectados entre sí en grupos de varios poros que forman poros de formas irregulares, pero la mayoría de los poros eran poros circulares individuales. La relación de área ocupada por poros de la capa de cuerpo poroso sinterizado fue 50 %.

La Fig. 15 muestra una fotografía SEM de una sección transversal del elemento de contacto de silicio fundido. Como se muestra en la Fig. 15, el espesor de la capa de cuerpo poroso sinterizado era de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , y los poros estaban conectados entre sí, formando orificios comunicantes. Se descubrió que estos orificios comunicantes empezaban en la superficie de la capa del cuerpo sinterizado y alcanzaban la superficie del sustrato.

La Fig. 16 muestra los resultados de un apilamiento centrado donde la superficie de la capa del cuerpo poroso sinterizado se analizó usando un dispositivo de microscopio con CCD. Como se muestra en la Fig. 16, la capa de cuerpo poroso sinterizado se formó sobre el sustrato de nitruro de aluminio, y las fluctuaciones en el espesor de la superficie del cuerpo sinterizado fueron 5  $\mu\text{m}$  como máximo.

Se midió el ángulo de contacto del silicio fundido sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio resultante, y se encontró que era de 155 grados.

[Producción de silicio cristalino esférico]

Se colocó un trozo de silicio (10 mg) en cada uno de cuatro sitios, con una separación de aproximadamente 2 cm entre los trozos de silicio adyacentes, sobre la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido situado en posición horizontal. Los trozos de silicio se fundieron usando un horno eléctrico tubular. La atmósfera era una atmósfera de gas argón (G2) de alta pureza de la que se habían extraído previamente el agua y el oxígeno mediante un dispositivo de purificación. La fusión de los trozos de silicio se realizó manteniendo los trozos de silicio durante 6 minutos a 1480  $^{\circ}\text{C}$ , y la velocidad de enfriamiento se ajustó a 150  $^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ . El silicio cristalizó y solidificó en forma de esferas que tenían un diámetro de aproximadamente 2 mm. La Fig. 17. muestra una fotografía del silicio cristalino esférico resultante.

El silicio cristalino esférico resultante tomó un brillo metálico, y su análisis usando espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) mostró que el silicio cristalino esférico tenía un contenido extremadamente bajo de impurezas, que eran carbono, oxígeno, nitrógeno y hierro.

[Producción de silicio cristalino en forma de placa]

Un trozo de silicio (3 g) se intercaló entre las capas de cuerpo poroso sinterizados de dos de los elementos de contacto de silicio fundidos (42 mm x 42 mm), y se sometió a fusión y enfriamiento de la misma forma que en el Ejemplo 1 para obtener silicio cristalino en forma de placa.

El silicio cristalino resultante fue un silicio cristalino en forma de placa prácticamente uniforme que medía 30 mm x 44 mm y tenía un espesor de 0,908 a 1,012 mm, y era policristalino en términos de cristalinidad. La Fig. 18 muestra una fotografía del silicio cristalino en forma de placa.

El elemento de contacto de silicio fundido usado en la producción anterior se usó repetidamente, dos o tres veces, para producir productos de silicio cristalino en forma de placa. Todos los productos obtenidos eran productos de silicio cristalino en forma de placa de la misma forma. Por lo tanto, se demostró que el elemento tenía una excelente repulsión a líquidos para el silicio fundido y era sostenible.

Ejemplo 6

[Producción del elemento de contacto de silicio fundido usando sustrato]

Se preparó un elemento de contacto de silicio fundido de la misma forma que en el Ejemplo 5, salvo que se usó un sustrato de alúmina (40 mm x 40 mm) en lugar del sustrato de nitruro de aluminio.

La Fig. 19 muestra una fotografía SEM de una superficie de un cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido resultante. La Fig. 20 muestra una fotografía SEM de una sección transversal del elemento. La Fig. 21 muestra los resultados del apilamiento centrado. En la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado, se habían formado poros circulares con un diámetro de poro promedio de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ , y los respectivos poros conectados entre sí para formar orificios comunicantes en la dirección de la profundidad, llegando hasta la superficie del sustrato. La relación de área ocupada por poros de la capa de cuerpo poroso sinterizado fue 60 %. Las fluctuaciones en el espesor fueron de 6,7  $\mu\text{m}$  como máximo, mostrando la formación de una capa de cuerpo sinterizado liso. Se midió el ángulo de contacto del silicio fundido sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido resultante, y se encontró que era de 150 grados.

[Producción de silicio cristalino esférico]

El silicio cristalino esférico se produjo de la misma forma que en el Ejemplo 5 mediante el uso del anterior elemento de contacto de silicio fundido colocado en posición horizontal.

Se colocó un trozo de silicio (10 mg) en cada uno de nueve sitios, con una separación de aproximadamente 2 cm entre los trozos de silicio adyacentes, sobre la capa de cuerpo poroso sinterizado. Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5, salvo por las condiciones de temperatura de fabricación de tal forma que los trozos de silicio se fundieron, mientras se mantenían durante 6 minutos a 1480 °C, a una velocidad de calentamiento de 200 °C/h, y a continuación se enfriaron a 150 °C/h para cristalización.

La Fig. 22 muestra una fotografía del silicio cristalino esférico resultante. Se confirmó que el producto eran cristales esféricos que medía aproximadamente 2 mm y era silicio cristalino con un alto brillo metálico.

10 Ejemplo 7

[Producción del elemento de contacto de silicio fundido usando sustrato]

15 Como sustrato cerámico a revestir por giro con una dispersión de un cuerpo sinterizado, se usó un sustrato de cuerpo sinterizado de nitruro de aluminio sobre cuya superficie se había formado una capa compuesta por nitruro de silicio y dióxido de silicio por el método que se describe a continuación. Salvo por esta condición, se llevó a cabo el mismo procesamiento que en el Ejemplo 5 para preparar un elemento de contacto de silicio fundido.

20 Se formó una superficie de una capa de cuerpo sinterizado compuesta de nitruro de silicio mediante revestimiento con giro aplicado a una dispersión del sustrato de nitruro de aluminio, una vez preparada la dispersión por mezclado, con agitación, 270 partes en peso de un nitruro de silicio en polvo con un diámetro promedio de partícula de 0,5 µm (producido por Ube Industries, Ltd.), 30 partes en peso de un dióxido de silicio en polvo amorfo (producido por SOEKAWA CHEMICAL CO., LTD.), y 700 partes en peso de etilenglicol; y a continuación calcinar el revestimiento. Posteriormente, se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 5.

25 La Fig. 23 muestra una fotografía SEM de una sección transversal del elemento de contacto de silicio fundido. El elemento resultante fue un elemento de contacto de silicio fundido de una estructura donde una capa que comprende nitruro de silicio y dióxido de silicio y que tiene un espesor de 15 µm se estratificó sobre el sustrato de cuerpo sinterizado de nitruro de aluminio, y una capa de cuerpo poroso sinterizado de 15 µm se estratificó adicionalmente sobre la capa.

30 Se formaron uniformemente poros circulares que tenían un diámetro promedio de poro de aproximadamente 6 µm en la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado. Los respectivos poros conectados entre sí para formar orificios comunicantes en la dirección de la profundidad, y estos orificios comunicantes alcanzaron la superficie del sustrato. La relación de área ocupada por poros de la capa de cuerpo poroso sinterizado fue 60 %. Las fluctuaciones en el espesor fueron de 5 µm como máximo, mostrando la formación de una capa de cuerpo sinterizado liso. Se midió el ángulo de contacto del silicio fundido sobre la superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido resultante, y se encontró que era de 150 grados.

40 El elemento de contacto de silicio fundido produjo en raras ocasiones el despegado de la capa de cuerpo poroso sinterizado durante el uso, mostrando una gran durabilidad.

Ejemplo 8

45 Los elementos de contacto de silicio fundido se produjeron de la misma forma que en el Ejemplo 1, salvo que el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente usadas (Techpolymer, producido por Sekisui Plastics Co., Ltd.; polimetacrilato de metilo), y las proporciones de nitruro de silicio y dióxido de silicio que componen el polvo sinterizable se cambiaron como se muestra en la Tabla 3.

50 Usando los elementos de contacto de silicio fundidos, los productos de silicio cristalino esférico se produjeron de forma similar. Los resultados se muestran conjuntamente en la Tabla 3. Los ángulos de contacto de los respectivos elementos con el silicio fundido mostraron prácticamente los mismos valores que en el Ejemplo 1. Los poros en la capa de cuerpo poroso sinterizado de cada uno de los elementos de contacto de silicio fundidos resultantes fueron prácticamente circulares, y sus relaciones de área ocupada por poros y los diámetros circulares equivalentes promedio fueron como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 3

n.º de Muestra	16	17	18	19
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% en masa)	30	40	30	30
SiO <sub>2</sub> (% en masa)	20	10	20	20
Techpolymer (% en masa)	50	50	50	50
Techpolymer, diámetro promedio de partícula (µm)	2	2	10	20
Temp. de calcinación del sustrato (°C)	1580	1580	1580	1580
Introducción	no	no	no	leve
Impurezas	pocas	pocas	pocas	pocas



n.º de Muestra	16	17	18	19
Brillo metálico	sí	sí	sí	sí

Tabla 4

n.º de Muestra	Relación de área ocupada por poros (%)	Diámetro circular promedio equivalente (µm)
16	50	2
17	50	1,5
18	50	9
19	50	20

Ejemplo 9

- 5 Los elementos de contacto de silicio fundido que tienen un sustrato de nitruro de aluminio como soporte se produjeron de la misma forma que en el Ejemplo 5, salvo que el diámetro promedio de partícula de las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente usadas se cambió como se muestra en la Tabla 5.
- 10 Los poros en la capa de cuerpo poroso sinterizado de cada uno de los elementos de contacto de silicio fundidos resultantes fueron prácticamente circulares, y sus diámetros circulares equivalentes promedio, sus relaciones de área ocupada por poros, y los espesores de las capas de cuerpo poroso sinterizado fueron como se muestra en la Tabla 5. Se midieron los ángulos de contacto del silicio fundido sobre las superficies de las capas de cuerpo poroso sinterizado de los elementos de contacto de silicio fundidos, como se muestra conjuntamente en la Tabla 5.
- 15 Los elementos de contacto de silicio fundido anteriores produjeron en raras ocasiones el despegado de las capas de cuerpo poroso sinterizado durante el uso, mostrando una gran durabilidad.

Tabla 5

n.º de Muestra	20	21	22
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (% en masa)	60	60	60
SiO <sub>2</sub> (% en masa)	40	40	40
Techpolymer (% en masa)	50	50	50
Techpolymer, diámetro promedio de partícula (µm)	2	10	20
Temp. de calcinación del sustrato (°C)	1100	1100	1100
Relación de área ocupada por poros (%)	60	40	40
Diámetro circular equivalente promedio (µm)	2	9	20
Espeso de la capa de cuerpo poroso sinterizado (µm)	25	25	25
Ángulo de contacto (grados)	150	155	148

20 Explicaciones de las letras o números:

1. Elemento de contacto de silicio fundido
2. Sustrato cerámico
- 25 3. Capa de cuerpo poroso sinterizado
4. Trozo de silicio sólido
5. Peso
6. Silicio fundido
7. Silicio cristalino esférico
- 30 8. Silicio cristalino en forma de placa

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un elemento de contacto de silicio fundido que tiene una capa de cuerpo poroso sinterizado presente en una superficie del mismo, donde la capa de cuerpo poroso sinterizado comprende un cuerpo sinterizado que se puede obtener mediante:
- 10 moldeado de una mezcla para formar un producto moldeado, mezcla que contiene partículas orgánicas que comprenden una resina que se puede descomponer térmicamente y que tiene un diámetro promedio de partícula de 1 a 25  $\mu\text{m}$ , y un polvo sinterizable que esencialmente consiste en nitruro de silicio;
- 15 calcar el producto moldeado hasta que las partículas orgánicas desaparecen; y sinterizar adicionalmente el polvo sinterizable; donde la capa de cuerpo poroso sinterizado tiene, formada sobre el mismo, poros derivados de las formas de las partículas orgánicas, teniendo los poros un diámetro circular equivalentes promedio de 1 a 25  $\mu\text{m}$  estando presentes de forma dispersa en una superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado en una relación de área ocupada por poros de 30 a 80 %;
- 20 donde la capa de cuerpo poroso sinterizado se forma sobre un sustrato.
2. El elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 1, donde la superficie del sustrato donde se forma la capa de cuerpo poroso sinterizado está compuesta de nitruro de silicio.
- 25 3. El elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde el espesor de la capa de cuerpo poroso sinterizado es de 5 a 500  $\mu\text{m}$ .
4. El elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa de cuerpo poroso sinterizado contiene dióxido de silicio en una proporción del 2 % en masa o más, pero menos del 50 % en masa.
- 30 5. El elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la profundidad promedio de los poros presentes en una superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado es 5  $\mu\text{m}$  o mayor.
6. Un proceso para producir silicio cristalino, que comprende:
- 35 enfriar un silicio fundido sobre una superficie de la capa de cuerpo poroso sinterizado del elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, cristalizando de esta forma el silicio fundido.
7. El proceso para producir silicio cristalino de acuerdo con la reivindicación 6, donde silicio fundido se obtiene por fusión de silicio sólido sobre la capa de cuerpo poroso sinterizado.
- 40 8. El proceso para producir silicio cristalino de acuerdo con la reivindicación 6 o 7, donde el silicio cristalino es silicio cristalino esférico.
- 45 9. El proceso para producir silicio cristalino de acuerdo con la reivindicación 6, donde el silicio cristalino es silicio cristalino en forma de placa, comprendiendo el proceso usar dos de los elementos de contacto de silicio fundidos, y enfriar el silicio fundido, mientras se intercala el silicio fundido entre los dos elementos de contacto de silicio fundidos, estando las capas de cuerpo poroso sinterizadas de los elementos dirigidas hacia el interior, cristalizando de esta forma el silicio fundido.
- 50 10. Un proceso para producir un elemento de contacto de silicio fundido, que comprende:
- 55 revestir un sustrato con una dispersión de un cuerpo sinterizado, conteniendo la dispersión, en un disolvente orgánico, un polvo sinterizable que consiste esencialmente en nitruro de silicio en polvo, y 40 a 400 partes en volumen, con respecto a 100 partes en volumen del polvo sinterizable, de partículas de resina que se puede descomponer térmicamente que tiene un diámetro promedio de partícula de 1 a 25  $\mu\text{m}$ ;
- 60 eliminar a continuación el disolvente orgánico por secado; eliminar a continuación las partículas de resina que se pueden descomponer térmicamente mediante descomposición térmica; y sinterizar adicionalmente el polvo sinterizable a una temperatura de 1100 a 1700  $^{\circ}\text{C}$  para formar una capa de cuerpo poroso sinterizado.
- 65 11. El proceso para producir un elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 10, donde la superficie del sustrato donde se forma la capa de cuerpo poroso sinterizado está compuesta de nitruro de silicio.

12. El proceso para producir un elemento de contacto de silicio fundido de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, donde el polvo sinterizable consiste esencialmente en un nitruro de silicio en polvo que contiene dióxido de silicio en una proporción del 2 % o superior, pero menos del 50 % en masa.

Fig. 1

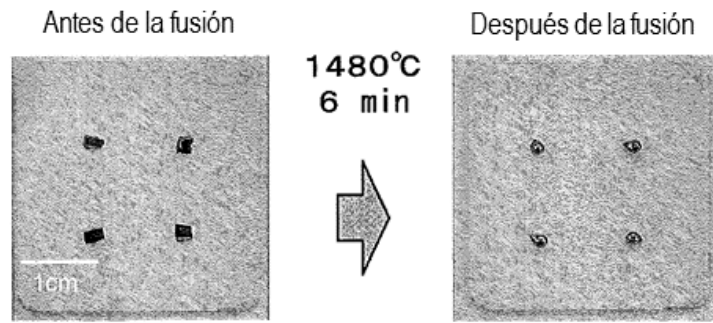


Fig. 2

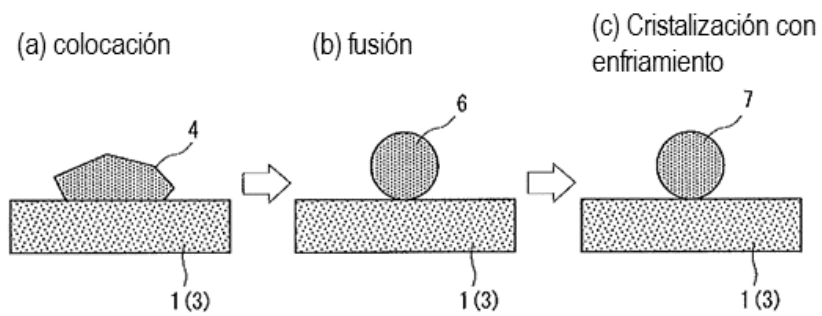


Fig. 3

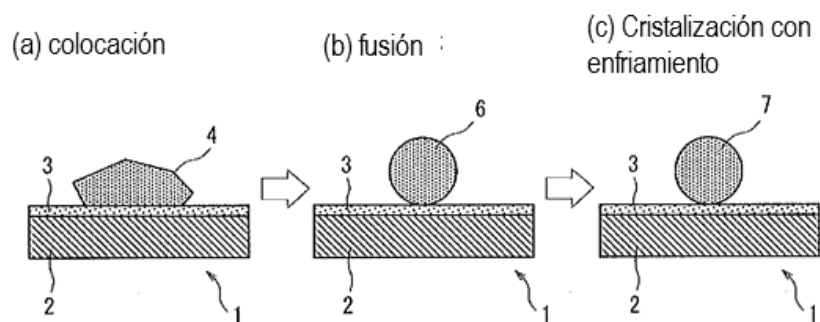


Fig. 4

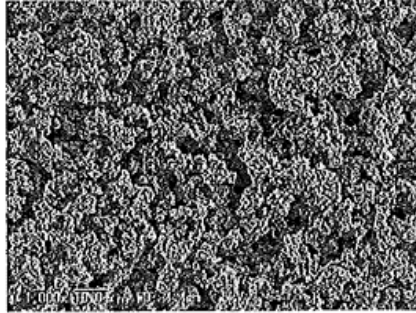


Fig. 5

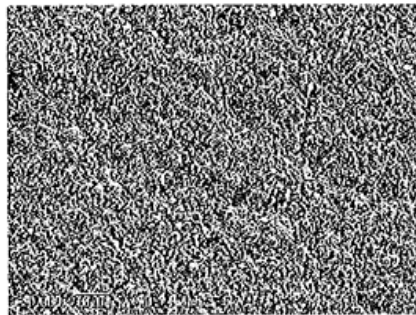


Fig. 6



Fig. 7

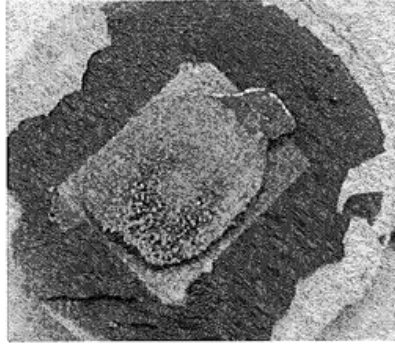


Fig. 8

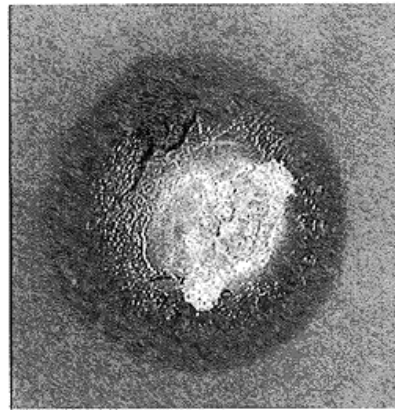


Fig. 9

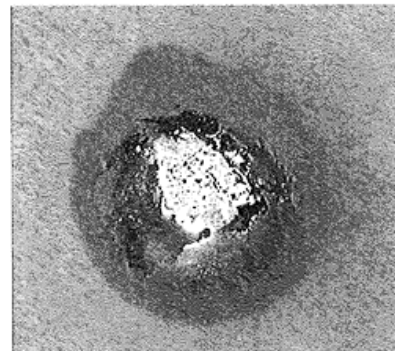


Fig. 10

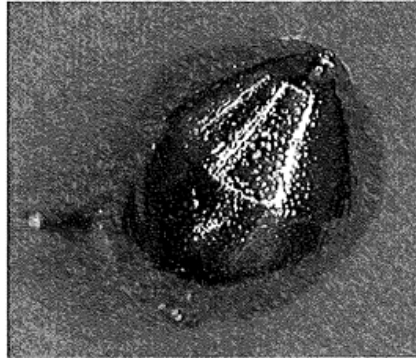


Fig. 11

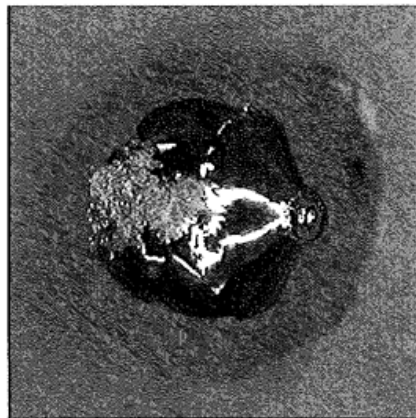


Fig. 12

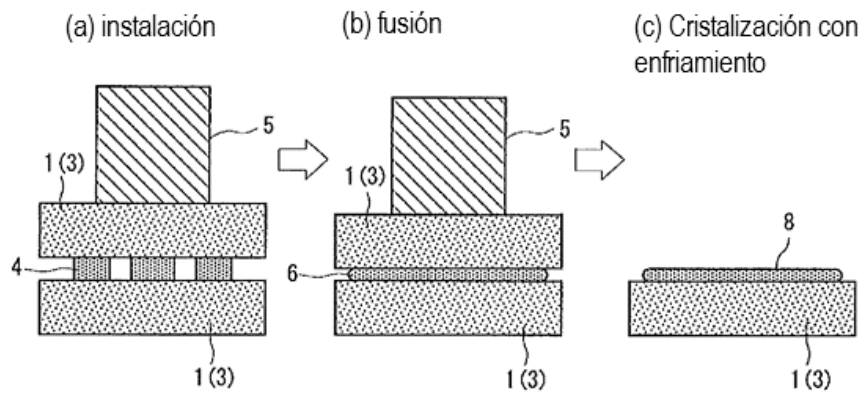


Fig. 13

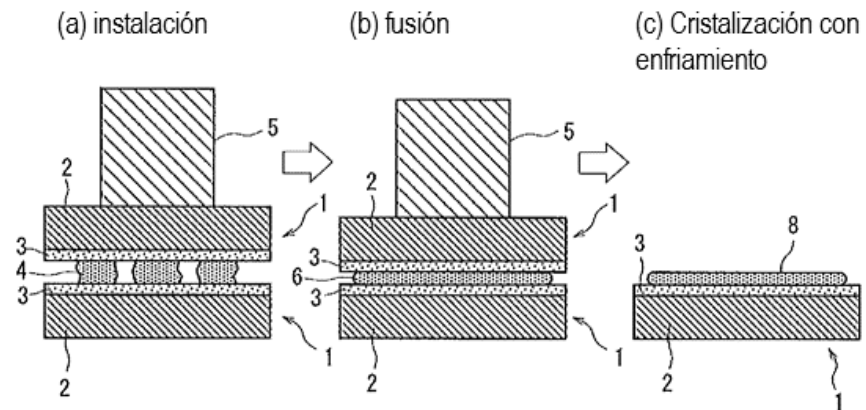




Fig. 14

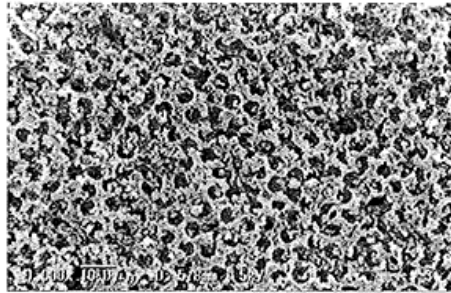


Fig. 15

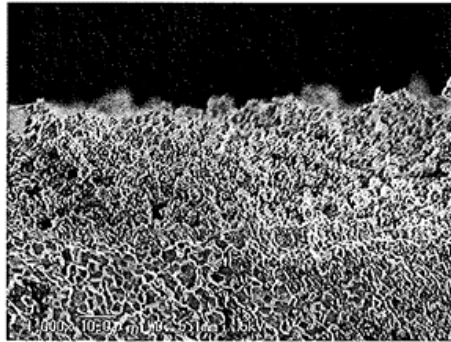


Fig. 16

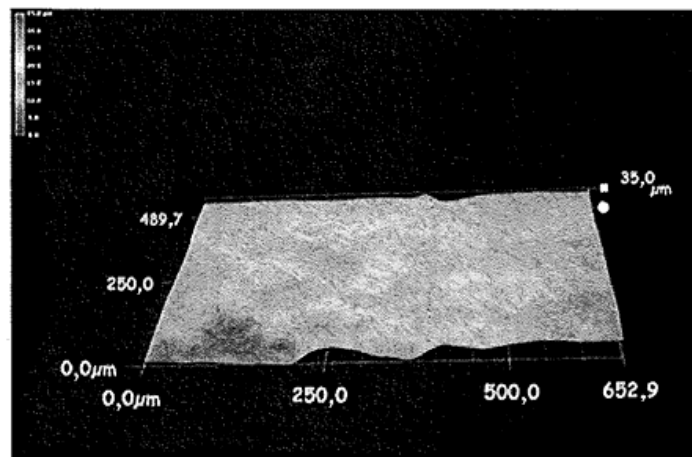


Fig. 17

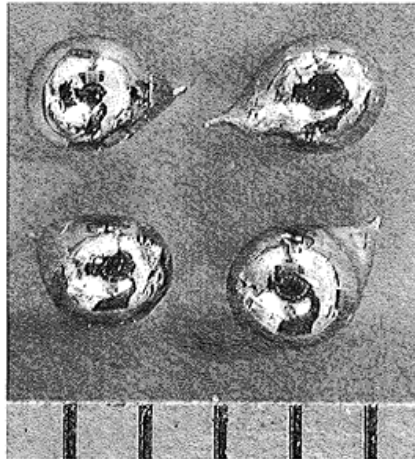


Fig. 18

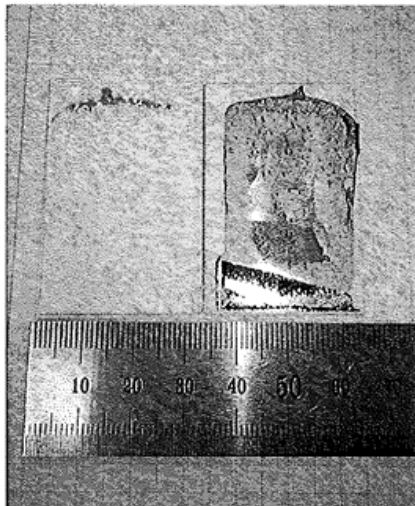


Fig. 19

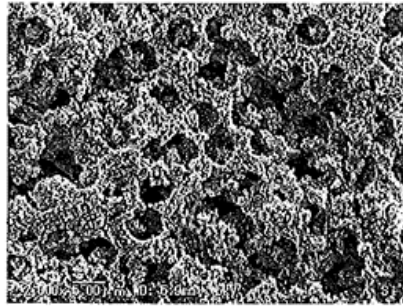


Fig. 20

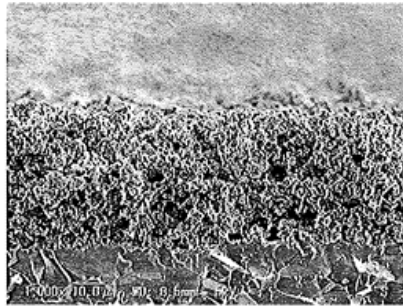


Fig. 21

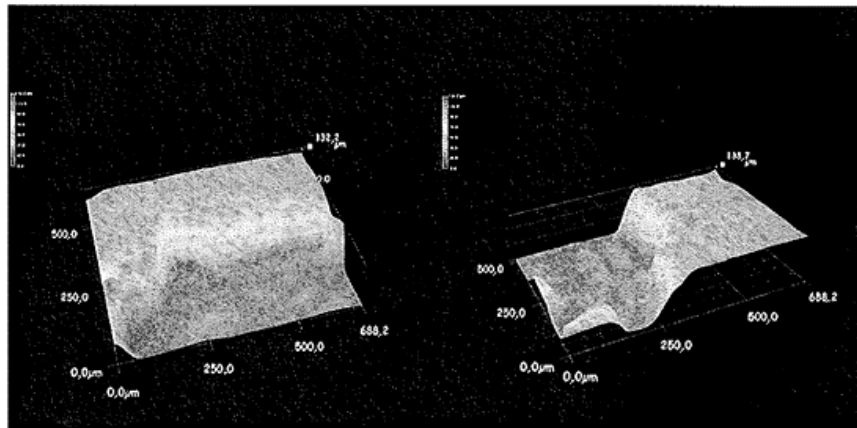


Fig. 22

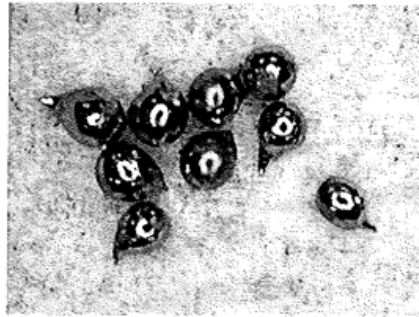


Fig. 23

