

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 503**

51 Int. Cl.:

C01B 33/037 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2010 PCT/NO2010/000332**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2011 WO11037473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2010 E 10819087 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2480497**

54 Título: **Método para producir silicio de alta pureza**

30 Prioridad:

23.09.2009 NO 20093054

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

28.07.2017

73 Titular/es:

**ELKEM SOLAR AS (100.0%)
Hoffsveien 65B
0377 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

ZEAITER, KHALIL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 627 503 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

Método para producir silicio de alta pureza

Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de silicio de alta pureza.

5 Antecedentes técnicos

Por la patente U.S. n.º. 4.539.194 es conocido un procedimiento para la producción de silicio puro, en el que uno o varios compuestos de calcio se añaden a silicio fundido de calidad metalúrgica en cantidad suficiente para que resulte silicio fundido que contiene aproximadamente de 1,0 a aproximadamente 10,0% en peso de calcio. Se cuela el silicio aleado con calcio y luego se pretritura el silicio solidificado, sometiéndolo luego a una etapa de
10 lixiviación usando una solución acuosa de FeCl_3 y HCl , se causa la desintegración en el silicio y allí donde el grano de silicio resultante se somete después de lavado a una segunda etapa de lixiviación con una segunda solución de HF y HNO_3 . Cuando solidifica el silicio fundido aleado con calcio, la mayor parte del calcio solidifica como fase siliciuro cálcico a lo largo de los bordes de grano del silicio. Esta fase siliciuro cálcico contiene también una
15 mayoría de otros elementos impureza contenidos en el silicio de calidad metalúrgica, en particular hierro, aluminio, titanio, vanadio, cromo y otros. La fase siliciuro cálcico que contiene estas impurezas se disuelve durante las etapas de lixiviación y los elementos impureza contenidos en la fase siliciuro cálcico son así eliminados de las partículas de silicio. Se obtienen muy buenos resultados por el método de la patente U.S. n.º. 4.539.194. Se ha encontrado, sin embargo, que no toda la fase siliciuro cálcico aparece en los bordes de grano del silicio solidificado. Parte de la fase siliciuro cálcico está aislada dentro de los granos de silicio y en canales estrechos, no siendo
20 consecuentemente asequible a las soluciones de ácido durante las etapas de lixiviación de la patente U.S. n.º. 4.539.194.

Hay así necesidad de un procedimiento para refinar más el silicio purificado por el método de la patente U.S. n.º. 4.539.194.

Descripción de la invención

25 La presente invención se refiere así a un método para producir silicio de alta pureza, que comprende proporcionar silicio fundido que contiene 1-10% en peso de calcio, colar el silicio fundido, triturar el silicio y someter el silicio triturado a una primera etapa de lixiviación en una solución acuosa de HCl y/o $\text{HF} + \text{FeCl}_3$ y a una segunda etapa de lixiviación en una solución acuosa de HF y HNO_3 , método que se caracteriza porque las partículas de silicio lixivadas son sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de entre 1250°C y 1420°C durante un período de
30 como 20 mínimo minutos y someter el silicio tratado térmicamente a una tercera etapa de lixiviación en una solución acuosa de HF y HNO_3 .

Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de más de 1300°C y, más preferiblemente, a una temperatura por encima de 1400°C .

Preferiblemente, las partículas de silicio se lavan con agua después de la tercera etapa de lixiviación .

35 El tratamiento térmico se puede realizar como proceso por lotes o en régimen continuo. Un tratamiento térmico en régimen continuo puede realizarse por ejemplo en un horno de túnel con una cinta de movimiento horizontal.

Se ha encontrado sorprendentemente que durante el tratamiento térmico la fase siliciuro cálcico que queda y la fase FeSi_2 que contiene elementos impureza funden y migran a la superficie de las partículas de silicio. Además se forman otras fases siliciuro durante el tratamiento, tales como Cu_3Si , NiSi_2 , CuFeS , FeNiCuSi , y otras también migran a la superficie de las partículas de silicio. Las fases que han migrado a la superficie de las partículas de silicio se disuelven en la tercera etapa de lixiviación, resultando unas partículas de silicio muy puras después de la
40 tercera etapa de lixiviación. Se cree que, a temperaturas por debajo del punto de fusión del silicio, la migración de las fases fundidas de siliciuro a la superficie de las partículas de silicio puede ser debida al hecho de que cuando se calienta a alta temperatura las fases siliciuro funden y experimentan una expansión en volumen, mientras que el silicio experimenta un aumento de volumen, creándose así una fuerza sobre las fases siliciuro fundidas, estrujando las fases siliciuro fundidas desde los canales estrechos a la superficie exterior de las partículas. Después de otro enfriamiento, las fases fundidas siliciuro solidifican sobre la superficie de las partículas de silicio.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo1

50 Se trataron por calor durante aproximadamente 60 minutos a temperaturas de 1250°C , 1400°C y 1420°C muestras

de partículas de silicio aleadas con calcio y lixiviadas de acuerdo con el método de la patente U,S, nº 4.539.194. Posteriormente se lixiviaron en una solución acuosa de HF + HNO₃ y las partículas resultantes se lavaron con agua y se secaron.

5 Las Tablas 1, 2 y 3 muestran el análisis elemental antes del tratamiento térmico y después de lixiviación con HF + HNO₃, así como la reducción de porcentaje de elementos impureza obtenida por el procedimiento.

Tabla 1. Partículas de silicio tratadas a 1250°C y lixiviadas con HF + HNO₃

Elementos impureza	Contenido de silicio en ppm antes de tratamiento térmico	Contenido de silicio en ppm después de lixiviación	Reducción en el %
Al	2,80	2,60	7
Ca	366,00	237	35
Cr	2,0	0,50	>75
Fe	56,00	42,00	25
Mn	1,20	0,65	46
Ni	1,80	2,00	+11
Ti	2,60	1,90	27
V	0,85	0,45	47
P	1,50	1,60	+7

10 **Tabla 2. Partículas de silicio tratadas a 1400°C y lixiviadas con HF + HNO₃**

Elementos impureza	Contenido de silicio en ppm antes de tratamiento térmico	Contenido de silicio en ppm después de lixiviación	Reducción en el %
Al	1,6	0,5	66
Ca	470	180	62
Cr	1,7	0,5	>71
Fe	55	30,0	45
Mn	1,20	0,4	66
Ni	1,60	1,8	+13
Ti	2,7	1,1	59
V	0,75	0,3	60
P	2	2,4	+20

Tabla 3. Partículas de silicio tratadas a 1420°C y lixiviadas con HF + HNO₃

Elementos impureza	Contenido de silicio en ppm antes de tratamiento térmico	Contenido de silicio en ppm después de lixiviación	Reducción en el %
Al	2,80	1,1	61
Ca	366	16	96
Cr	2,0	0,5	>75
Fe	56,00	5,9	89
Mn	1,20	0,1	92
Ni	1,80	0,3	83
Ti	2,60	0,4	85
V	0,85	0,1	88
P	1,50	1,7	+13

5

10

Como se puede ver en las Tablas 1, 2 y 3, se obtiene ya una reducción sustancial del contenido de impurezas de partículas de silicio cuando el tratamiento por calor se realiza a 1250°C y que la reducción del contenido de elementos impureza aumenta bastante sustancialmente al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. Para tratamiento térmico a 1420°C, el nivel de reducción de elementos impureza es de 80% o más. A esta temperatura, el silicio está casi en estado fundido y las fases fundidas de silicio segregan a la superficie de las partículas de silicio. Los canales en el interior del grano se reforman a medida que se está formando una nueva estructura policristalina.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para producir silicio de alta pureza, que comprende proporcionar silicio fundido que contiene 1-10% en peso de calcio, colar el silicio fundido, triturar el silicio y someter el silicio triturado a una primera etapa de lixiviación en una solución acuosa de HCl y y/o HF + FeCl₃ y a una segunda etapa de lixiviación en una solución acuosa de HF y HNO₃, método que se caracteriza por que las partículas de silicio lixiviadas son sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de entre 1250°C y 1420°C durante un período de como mínimo 20 minutos y someter el silicio tratado térmicamente a una tercera temperatura de lixiviación en una solución acuosa de HF y HNO₃.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el tratamiento térmico se realiza a una temperatura de más de 1300°C y más preferiblemente a una temperatura de más de 1400°C.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, caracterizado por que el tratamiento térmico se realiza en un horno de túnel con una cinta que se mueve horizontalmente.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-3, caracterizado por que las partículas de silicio se lavan con agua después de la tercera etapa de lixiviación.