

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 301**

51 Int. Cl.:

<b>C01B 33/02</b>	(2006.01)
<b>C30B 15/00</b>	(2006.01)
<b>C30B 29/06</b>	(2006.01)
<b>B02C 1/10</b>	(2006.01)
<b>B02C 13/28</b>	(2006.01)
<b>B02C 2/00</b>	(2006.01)
<b>B02C 4/30</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2014 PCT/EP2014/067009**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015 WO15024789**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2014 E 14752592 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 3036190**

54 Título: **Fragmentos de silicio policristalinos y procedimiento para el desmenuzamiento de barras de silicio policristalinas**

30 Prioridad:

**21.08.2013 DE 102013216557**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**11.10.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PECH, REINER y  
GRUEBL, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 637 301 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**

Fragmentos de silicio policristalinos y procedimiento para el desmenuzamiento de barras de silicio policristalinas

Son objeto del invento unos fragmentos de silicio policristalinos y un procedimiento para desmenuzar barras de silicio policristalinas.

- 5 A la escala industrial, el silicio en bruto se obtiene mediante la reducción de dióxido de silicio con carbono en un horno de arco eléctrico a unas temperaturas de aproximadamente 2.000 °C.

En tal caso se obtiene el denominado silicio metalúrgico ( $Si_{mg}$ , "metallurgical grade") con una pureza de aproximadamente 98-99 %.

Para usos en la industria fotovoltaica y en la microelectrónica el silicio metalúrgico debe de ser purificado.

- 10 Para esto, se le hace reaccionar por ejemplo con cloruro de hidrógeno gaseoso a 300-350 °C en un reactor de capa turbulenta para dar un gas que contiene silicio, por ejemplo triclorosilano. Después de ello siguen unas etapas de destilación con el fin de purificar el gas que contiene silicio.

Este gas que contiene silicio, muy puro, sirve entonces como sustancia de partida para la producción de silicio policristalino muy puro.

- 15 El silicio policristalino, con frecuencia denominado abreviadamente también polisilicio, se produce usualmente mediante el proceso de Siemens. En tal caso, en un reactor en forma de campana ("reactor de Siemens") se calientan unas delgadas barras filamentosas a base de silicio por paso directo de la corriente eléctrica y se introduce un gas de reacción que contiene un componente con un contenido de silicio e hidrógeno.

- 20 El componente con un contenido de silicio del gas de reacción es por regla general el monosilano o un halógeno-silano de la composición general  $SiH_nX_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Preferiblemente se trata de un clorosilano, de manera especialmente preferida se trata del triclorosilano. Predominantemente se emplea  $SiH_4$  o  $SiHCl_3$  (triclorosilano, TCS) en mezcla con hidrógeno.

- 25 En el proceso de Siemens las barras filamentosas se encajan usualmente de modo perpendicular en unos electrodos que se encuentran en el fondo del reactor, a través de los cuales se efectúa la conexión con el abastecimiento de corriente eléctrica. En cada caso dos barras filamentosas están acopladas a través de un puente horizontal (hecho asimismo de silicio) y forman un cuerpo de soporte para la deposición de silicio. Mediante el acoplamiento con el puente se genera la típica de forma de U de los cuerpos de soporte, denominados también barras delgadas.

- 30 Junto a las barras calentadas y junto al puente se deposita un polisilicio muy puro, con lo que el diámetro de la barra crece con el tiempo (CVD (acrónimo de Chemical Vapor Deposition = deposición química desde la fase de vapor) / deposición en fase gaseosa).

Después de la terminación de la deposición, usualmente estas barras de polisilicio se elaboran ulteriormente mediante un tratamiento mecánico para formar fragmentos de diferentes clases de tamaños, se clasifican, eventualmente se someten a una purificación química en húmedo y finalmente se envasan.

- 35 En el estado de la técnica se conocen varios procedimientos y dispositivos para el desmenuzamiento de polisilicio.

- 40 El documento de patente de los EE.UU. US 20070235574 A1 divulga un dispositivo para el desmenuzamiento y la clasificación de silicio policristalino, que comprende una disposición de alimentación para una fracción gruesa de polisilicio en una instalación machacadora, la instalación machacadora y una instalación clasificadora para la clasificación de la fracción de polisilicio, estando caracterizado el dispositivo por que está provisto de un sistema de control, que hace posible un ajuste variable de por lo menos un parámetro de machacadura en la instalación machacadora y/o por lo menos un parámetro de clasificación en la instalación clasificadora. La instalación machacadora comprende una machacadora de rodillos o una machacadora de mandíbulas, preferiblemente una machacadora de rodillos con púas. Por medio del procedimiento ya no es posible producir deliberadamente de modo reproducible una fracción de polisilicio cúbico capaz de fluir con un tamaño de 45 a 250 mm en un alto rendimiento.

- 45 El documento US 20100001106 A1 divulga un procedimiento para la producción de una fracción de polisilicio clasificado muy puro, en el que un polisilicio procedente del procedimiento de Siemens se desmenuza y clasifica mediante un dispositivo que comprende herramientas desmenuzadoras y un dispositivo tamizador y la fracción de polisilicio obtenida de esta manera se purifica mediante un baño purificador, caracterizado por que las herramientas

desmenzadoras y el dispositivo tamizador poseen generalmente una superficie que entra en contacto con el polisilicio, hecha a base de un material, que impurifica a la fracción de polisilicio solamente con aquellas partículas ajenas que a continuación son eliminadas deliberadamente mediante el baño purificador. El desmenzamiento se efectúa en una instalación machacadora, que comprende una machacadora de rodillos o una machacadora de mandíbulas, o preferiblemente una machacadora de rodillos con púas.

El documento US 7270706 B2 divulga sin embargo un rodillo perforado con dientes, que están dispuestos en torno a la periferia del rodillo, un árbol, sobre el que está fijado el rodillo de manera capaz de girar, un alojamiento con unas superficies, que determinan un espacio hueco, dentro del cual está dispuesto y fijado el rodillo, un canal de entrada situado arriba en el alojamiento, un canal de salida situado en el fondo del alojamiento, una placa situada dentro del alojamiento frente al rodillo, siendo producidos los rodillos, los dientes, la placa y las superficies del alojamiento, que determinan el espacio hueco a base de, o están recubiertas con, un material, que reduce al mínimo una impurificación del silicio policristalino. El material se escoge preferiblemente entre el conjunto que se compone de carburos, cerametales, materiales cerámicos y sus combinaciones. Se prefiere especialmente la utilización de un material seleccionado entre el conjunto que se compone de carburo de wolframio, carburo de wolframio con un aglutinante de cobalto, carburo de wolframio con un aglutinante de níquel, carburo de titanio,  $Cr_3C_2$ ,  $Cr_3C_2$  con un aglutinante de aleación de níquel y cromo, carburo de tántalo, carburo de niobio, nitruro de silicio, carburo de silicio en una matriz, tal como por ejemplo de Fe, Ni, Al, Ti o Mg, nitruro de aluminio, carburo de tántalo, carburo de niobio, carburo de titanio con carbonitruro de cobalto y de titanio, níquel, una aleación de níquel y cobalto, hierro y sus combinaciones.

El documento US 20030159647 A1 divulga un procedimiento de desmenzamiento de polisilicio mediante una machacadora de mandíbulas que contiene carburo de wolframio en una matriz de cobalto (88 % de WC y 12 % de CO) teniendo el grano de WC un tamaño de partículas de 0,6  $\mu m$ .

El documento US 7950600 B2 divulga una machacadora de rodillos que comprende un rodillo, que se hace girar mediante un árbol, caracterizado por que el árbol consta de un rodillo de soporte hecho a base de acero y se compone de varios segmentos de metales duros, consistiendo los segmentos de metales duros en una matriz de cobalto en la que está intercalado el carburo de wolframio y los segmentos de metales duros están fijados con continuidad de forma reversiblemente sobre el rodillo de soporte. Los segmentos de metales duros se componen en más de un 80 % en peso, de manera especialmente preferida en más de un 90 % en peso, de manera particularmente preferida en un 91,5 % en peso, de carburo de wolframio, que está intercalado en la matriz de cobalto.

El documento US 7549600 B2 describe una machacadora, que es apropiada para la producción de una fracción fina de silicio que es idónea para semiconductores o aplicaciones solares a partir de un fragmento de silicio idóneo para semiconductores o aplicaciones solares, que comprende varias herramientas machacadoras, poseyendo las herramientas machacadoras una superficie hecha de un material duro, resistente al desgaste, estando caracterizada la machacadora por que tiene una relación de desmenzamiento de 1,5 a 3, poseyendo la herramienta machacadora una superficie hecha de un metal duro, de manera preferible carburo de wolframio en una matriz de cobalto, de manera especialmente preferida con una proporción de cloruro de wolframio mayor que 80 % en peso.

Ya es conocido que se puede conseguir una pequeña contaminación del polisilicio con wolframio mediante una apropiada realización del proceso, véanse p.ej. el documento US7549600 (B2) y los Ejemplos allí mencionados.

Son conocidas también unas etapas de procedimiento después de la machacadura con carburo de wolframio, con el fin de reducir la contaminación con wolframio, véase p.ej. el documento US 20100001106 A1 o US 20120052297 A1.

En principio se partió, en el estado de la técnica y según los conocimientos generales en la especialidad, del hecho de que mediante que mediante una más alta dureza del metal duro, p.ej. mediante una más alta proporción de W o mediante una reducción del tamaño de granos del WC, resulta una más alta resistencia al desgaste. En el estado de la técnica, partiendo de un tamaño de granos de aproximadamente 0,6  $\mu m$ , se mencionan unas proporciones crecientes de W de 80 % con una tendencia a > 90 % de W, véanse p.ej. los documentos US20030159647 A1 y US 7950600 B2.

No obstante, se ha puesto de manifiesto que las herramientas más duras se vuelven también más frágiles y ha de temerse una contaminación indeseada adicional del producto mediante fractura del material de la herramienta.

A partir de esta problemática se estableció el planteamiento del problema del invento.

El problema se resuelve mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1. Unas formas preferidas de realización se pueden inferir a partir de las reivindicaciones dependientes y de la descripción subsiguiente.

## ES 2 637 301 T3

El invento conduce a unos nuevos fragmentos de silicio policristalinos de acuerdo con las reivindicaciones 10 y 11. Unas preferidas declaraciones acerca de este producto se divulgan seguidamente.

5 El invento se refiere a un procedimiento para el desmenuzamiento de silicio policristalino en fragmentos mediante por lo menos una herramienta desmenuzadora con una superficie que contiene carburo de wolframio, teniendo la superficie de la herramienta una proporción de carburo de wolframio más pequeña o igual que 95 % y siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio (ponderado según la masa) en promedio mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$  o teniendo la superficie de la herramienta una proporción de carburo de wolframio mayor o igual que 80 % y siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ .

10 El resto hasta 100 % en el material de la superficie de la herramienta es preferiblemente un aglutinante de cobalto, que también puede contener hasta 2 %, pero preferiblemente menos que 1 %, de otros metales.

Unos carburos adicionales están contenidos preferiblemente en menos de 1 %, de éstos  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC en < 0,4 %.

15 El resultado de la sinterización es influenciado también por una adición de carbono. Es conocido además que un balance equilibrado de carbono es importante para la consecución de las propiedades óptimas del metal duro. Se pueden sacar conclusiones acerca de ello, p.ej. a través de la saturación magnética, que puede estar situada entre 7-14  $\mu\text{Tm}^3/\text{kg}$ , o que respectivamente es de 75 - 110 %.  
El contenido de carbono, referido al WC, está situado en aproximadamente 6 %, tendencialmente algo por encima.

Para el desmenuzamiento de barras de silicio policristalinas son apropiados martillos manuales, molinos de martillos, herramientas mecánicas de percusión, pasando a emplearse en este caso preferiblemente el grano más grueso con un tamaño de granos mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$ .

20 Asimismo está prevista la utilización de machacadoras de mandíbulas y de rodillos así como molinos de bolas, pasando a emplearse en estos casos preferiblemente el grano más fino menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ .

El grano más fino tiene preferiblemente un tamaño de granos menor o igual que 0,2  $\mu\text{m}$ , en combinación con una proporción de carburo de wolframio mayor que 80 %, de manera preferida mayor que 90 %, de manera especialmente preferida mayor que 95 %.

25 El grano más grueso tiene preferiblemente un tamaño de granos mayor o igual que 1,3  $\mu\text{m}$ , en combinación con una proporción de carburo de wolframio menor que 95 %, de manera preferida menor que 90 %, de manera especialmente preferida de 65-80 %.

30 Preferiblemente, el procedimiento comprende por lo menos dos etapas de desmenuzamiento, efectuándose la etapa final de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene una más alta proporción de carburo de wolframio o un más bajo tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio, que la herramienta desmenuzadora utilizada en una de las etapas de desmenuzamiento precedentes.

35 De manera preferida el procedimiento comprende por lo menos dos etapas de desmenuzamiento: por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$ , de manera preferida mayor o igual que 1,3  $\mu\text{m}$  o por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ , de manera preferida menor o igual que 0,2  $\mu\text{m}$ .

40 Preferiblemente el procedimiento comprende por lo menos dos etapas de desmenuzamiento, caracterizadas por que las por lo menos dos herramientas desmenuzadoras utilizadas en tal caso tienen diferentes tamaños de granos de WC, que se seleccionan del conjunto que se compone de un tamaño de granos de WC menor que 0,5  $\mu\text{m}$ , un tamaño de granos de WC de 0,5-0,8  $\mu\text{m}$ , un tamaño de granos de WC mayor que 0,8  $\mu\text{m}$ .

Es especialmente preferido que el procedimiento comprenda por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$  y una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$

45 Preferiblemente, el procedimiento comprende por lo menos una etapa de desmenuzamiento mediante unas herramientas de WC con una pequeña proporción de WC (< 90 %, preferiblemente < 85 %) y/o un grano más grueso > 0,8  $\mu\text{m}$  y por lo menos otra etapa de desmenuzamiento mediante unas herramientas de WC con una proporción de WC crecientemente más alta (> 90, de manera preferida > 95 %) y/o un grano más pequeño < 0,5  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente la última etapa de desmenuzamiento, de manera especialmente las dos últimas etapas de desmenuzamiento, se efectúan con unas herramientas de WC con una proporción de WC > 85 %, de manera preferida > 90 % y/o un tamaño de granos < 0,5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida < 0,2  $\mu\text{m}$ .

5 Preferiblemente, después del desmenuzamiento de las barras, de manera preferida después de la segunda etapa de desmenuzamiento, se efectúa un tratamiento térmico de los fragmentos a una temperatura de > 500°C con un subsiguiente enfriamiento brusco en un medio más frío, seguido por otras etapas de desmenuzamiento.

10 Se ha puesto de manifiesto que mediante el procedimiento conforme al invento para la machacadura de barras de silicio policristalinas resultan unos fragmentos de silicio policristalinos con unas partículas de WC sobre la superficie, teniendo las partículas de WC en promedio un tamaño menor que 0,5  $\mu\text{m}$  o en promedio un tamaño mayor que 0,8  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente el tamaño medio de las partículas de WC es menor que 0,2  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente el tamaño medio de las partículas de WC es mayor que 1,3  $\mu\text{m}$ .

15 Asimismo se pueden producir fragmentos de silicio policristalinos que tienen partículas de WC junto a su superficie, estando distribuidos los tamaños de partículas de las partículas de WC sobre la superficie de una manera bi- o multimodal, con por lo menos un máximo de la distribución en menor que 0,6  $\mu\text{m}$  y/o por lo menos un máximo de la distribución en mayor que 0,6  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente por lo menos un máximo de la distribución está situado en menor que 0,5  $\mu\text{m}$ .

De manera especialmente preferida por lo menos un máximo de la distribución está situado en menor que 0,2  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente por lo menos un máximo de la distribución está situado en mayor que 0,8  $\mu\text{m}$ .

20 De manera especialmente preferida por lo menos un máximo de la distribución está situado en mayor que 1,3  $\mu\text{m}$ .

25 De manera sorprendente se ha puesto de manifiesto que la proporción de carburo de wolframio, o respectivamente la dureza, tiene una influencia sobre la abrasión mucho más pequeña que el tamaño de granos de las partículas de WC de las herramientas desmenuzadoras, que hasta ahora no se tomaba en cuenta. A igualdad de dureza, en efecto, una herramienta con un grano más pequeño y una proporción más pequeña de carburo de wolframio mostraba una abrasión manifiestamente más pequeña que una herramienta con un grano más grueso y una proporción más alta de WC.

También era sorprendente el hecho de que la contaminación con wolframio sobre el polisilicio en el caso de varias etapas de desmenuzamiento es determinada predominantemente por la última etapa de desmenuzamiento.

30 Con ello, en el caso de un procedimiento que comprende varias etapas de desmenuzamiento, se hace posible el empleo de unas herramientas de metal duro menos resistentes al desgaste pero tenaces en las etapas iniciales de desmenuzamiento p.ej. al realizar la machacadura previa. Esto es ventajoso. En el caso de la última etapa de desmenuzamiento se tenía que tomar en cuenta, por el contrario, el hecho de que pasa a emplearse una herramienta con un tipo de WC especialmente apropiado, a saber con un tamaño de granos de WC más fino y una proporción más alta de carburo de wolframio.

35 Los fragmentos de silicio policristalinos conformes al invento, que se distinguen por unas partículas de WC junto a la superficie con unos tamaños de partículas definidos o unas distribuciones de tamaños de partículas definidas, tienen asimismo sorprendentes ventajas.

Éstas se hacen visibles cuando el polisilicio se funde y se elabora ulteriormente en las instalaciones de los clientes, p.ej. estirando cristales para formar monocristales para usos solares o de semiconductores.

40 La influencia del tamaño de granos del WC, en el caso de herramientas desmenuzadoras, sobre el comportamiento de fusión, o el rendimiento de estiramiento en las instalaciones de los clientes, era imprevisible.

45 Fundamentalmente unas partículas de WC situadas junto a la superficie de polisilicio (así como también otras sustancias ajenas / metales) al estirar cristales pueden conducir a unos traslados. Por ejemplo, es concebible que unas partículas muy grandes de WC, a causa del muy alto punto de fusión de aproximadamente 2.800°C, no se fundan y de esta manera conduzcan a tales traslados. También, unas partículas más pequeñas que ciertamente son más fácilmente fusibles, a igualdad de contaminación global a causa de su número manifiestamente más alto - hasta por encima del factor 1.000 - pueden conducir a traslados al estirar monocristales.

Los autores del invento pudieron mostrar sin embargo que con el empleo de WC con un grano más grueso así como también con un grano más pequeño se pueden conseguir mejores resultados que con el grano de acuerdo con el estado de la técnica, a saber un grano fino con ~ 0,6 µm, compárese el documento US2003159647 A1.

Es particularmente preferido un tamaño de granos que disminuye con cada etapa de machacadura.

- 5 De manera especialmente preferida, para la machacadura previa se emplea un tipo de WC con grano grueso (> 0,8 µm) y para la última o las últimas etapas de machacadura se emplea un tipo de WC con grano pequeño (< 0,5 µm).

10 Sin embargo particularmente se pueden conseguir mejores resultados mediante la combinación de varias etapas de desmenuzamiento con unas herramientas de diferentes tamaños de granos, a saber una contaminación más pequeña, unas durabilidades más altas y un mejor rendimiento del estiramiento. Las dimensiones de las herramientas elaboradoras pueden ser aumentadas y por consiguiente se pueden ejecutar los procesos con mayor rendimiento de producción y más bajos costos.

Además de ello no se necesita ninguna costosa elaboración posterior de los fragmentos, tal como p.ej. mediante una purificación química en húmedo. En conjunto, el proceso de producción se hace manifiestamente más rentable.

### 15 Ejemplos

Al desmenuzar en fragmentos se establecen unos tamaños de fracciones (BG, acrónimo de Bruchgrößen) que se pueden asociar a las siguientes clases de tamaños, que en cada caso son definidas como la distancia más larga de dos puntos sobre la superficie de un fragmento de silicio (= longitud máxima):

- 20 Tamaño de fracción 0 [mm] 1 hasta 5;  
 Tamaño de fracción 1 [mm] 4 hasta 15;  
 Tamaño de fracción 2 [mm] 10 hasta 40;  
 Tamaño de fracción 3 [mm] 20 hasta 60;  
 Tamaño de fracción 4 [mm] 45 hasta 120;  
 Tamaño de fracción 5 [mm] 90 hasta 200  
 25 Tamaño de fracción 6 [mm] 130 hasta 400

#### Ejemplo 1

Machacadura manual de barras de silicio policristalino con un martillo manual (WC en una matriz de Co)

- 30 a. (Estado de la técnica) 88 % de WC, 12 % de Co y grano fino (0,5-0,8 µm): pequeñas astillas o desconchaduras de WC visibles a simple vista, es decir una alta contaminación
- b. 88 % de WC, 12 % de Co y grano grueso (2,5-6,0 µm): ninguna astilla o desconchadura de WC visible a simple vista, es decir una pequeña contaminación
- c. 80 % de WC, 20 % de Co y grano fino (0,5-0,8 µm): ninguna astilla o desconchadura de WC visible a simple vista.

#### 35 Ejemplo 2

40 Una machacadura previa según el **Ejemplo 1** b y una machacadura ulterior con una machacadora de rodillos hasta el tamaño objetivo BG4, una clasificación y un análisis de la contaminación superficial de fracciones de muestra de una fracción parcial de acuerdo con el estado de la técnica con ICPMS (ICP-acrónimo de = inductively coupled plasma = plasma acoplado inductivamente) según la norma DIN 51086-2; datos acerca de la dureza según Vickers, fuerza de ensayo 10 kp).

- a. (Estado de la técnica) dureza HV10 1650: 90% de WC + 10% de Co, grano finísimo (de 0,5 µm a 0,8 µm): BG1 wolframio 2.000 pptw
- b. dureza HV10 1630: 94% de WC + 6% de Co, grano fino (de 0,8 µm a 1,3 µm): BG1 wolframio 4.000 pptw
- c. dureza HV10 1590: 85% WC + 15% Co; grano ultra fino (0,2-0,5 µm): BG1 wolframio 1.000 pptw

**Ejemplo 3**

Una machacadura previa manual según el **Ejemplo 1 b**, y luego una machacadura ulterior hasta el tamaño objetivo BG2 con una machacadura de mandíbulas grande (88 % de WC & 12 % de Co y grano finísimo (0,5-0,8 µm)) luego dos etapas de machacadura con una machacadora de mandíbulas más pequeña (88% de WC & 12 % de Co grano finísimo (de 0,5 µm hasta 0,8 µm)) y una última etapa de machacadura.

a. con una machacadora de mandíbulas (88% de WC & 12 % de Co Grano finísimo (de 0,5 µm hasta 0,8 µm): BG 2 wolframio 500 pptw (estado de la técnica), o

b. con una machacadora de mandíbulas (93,5% de WC & 6,5% de Co Grano ultrafino (de 0,2 µm hasta 0,5 µm): BG2 wolframio 200 pptw

10 (a. y b. en cada caso con una relación de desmenuzamiento casi igual)

**Ejemplo 4**

Como en el **Ejemplo 3 b**, pero con un tratamiento previo a 800°/durante 1 h y un subsiguiente enfriamiento brusco en agua fría a 20° y una desecación en vacío después de la segunda etapa de machacadura.

Resultado: BG2 wolframio 50 pptw

15 **Ejemplo 5**

Unas barras de poli-Si se machacan deliberadamente con varias etapas de machacadura y diferentes tipos de WC-hasta BG2, de manera tal que el producto final de los grupos comparativos tiene en tal caso la misma contaminación con W de aproximadamente 500 pptw, pero cada grupo se diferencia por el tamaño de granos en el producto.

20 A continuación el material se estiró según el procedimiento CZ para formar un monocristal y se midió la longitud libre de traslado.

La longitud media libre de traslado se determina a partir de la relación de la posible longitud de barra cristalina cilíndrica (calculada a partir del pesaje inicial menos las pérdidas de cono y de masa fundida restante) a la longitud real de varios cristales.

25 a. (Estado de la técnica) Machacadura previa manual (88% de WC / 12% de Co / Grano finísimo 0,5- 0,8 µm) hasta BG4, seguida por dos etapas de machacadura con una machacadora de mandíbulas ( 88% de WC / 12% de Co / Grano 0,5-0,8 µm) hasta BG2:  
longitud libre de traslado ~70%

30 b. Machacadura previa manual (88% de WC / 12% de Co / Grano grueso 2,5-6,0 µm) hasta BG4, tres etapas de machacadura con una machacadora de mandíbulas ( 88% de WC / 12% de Co / Grano grueso 2,5-6,0 µm) hasta BG2:  
longitud libre de traslado ~95%

35 c. Machacadura previa manual (88% de WC / 12% de Co / Grano ultrafino 0,2-0,5 µm) hasta BG4, una etapa de machacadura con una machacadora de mandíbulas ( 88% de WC / 12% de Co / Grano ultrafino 0,2-0,5µm) hasta BG2:  
longitud libre de traslado ~93%

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para el desmenuzamiento de barras de silicio policristalinas en fragmentos mediante por lo menos una herramienta desmenuzadora con una superficie que contiene carburo de wolframio, teniendo la superficie de la herramienta una proporción de carburo de wolframio menor o igual que 95 % y siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio – ponderada según la masa en promedio – mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$  o teniendo la superficie de la herramienta una proporción de carburo de wolframio mayor o igual que 80 % y siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ , caracterizado por que el procedimiento comprende por lo menos dos etapas de desmenuzamiento, de éstas por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$ , de manera preferida mayor o igual que 1,3  $\mu\text{m}$  o por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ , de manera preferida menor o igual que 0,2  $\mu\text{m}$ .
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, tratándose en el caso de la por lo menos una herramienta desmenuzadora de un martillo manual, de un molino de martillos o de una herramienta mecánica de percusión, siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$ .
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, tratándose en el caso de la por lo menos una herramienta desmenuzadora de una machacadora de mandíbulas, de una machacadora de rodillos o de un molino cónico, siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,2  $\mu\text{m}$  y siendo la proporción de carburo de wolframio mayor que 80 %, de manera preferida mayor que 90 %, de manera especialmente preferida mayor que 95 %.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, siendo el tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio mayor o igual que 1,3  $\mu\text{m}$  y siendo la proporción de carburo de wolframio menor que 95 %, de manera preferida menor que 90 %, de manera especialmente preferida de 80 % a 65 %.
- 30 6. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, efectuándose por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de granos de las partículas de carburo de wolframio mayor o igual que 0,8  $\mu\text{m}$  y efectuándose por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene un tamaño de las partículas de carburo de wolframio menor o igual que 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 35 7. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que comprende por lo menos dos etapas de desmenuzamiento, a saber por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene una proporción de carburo de wolframio menor que 90 %, de manera preferida menor que 85 %, y por lo menos una etapa de desmenuzamiento con una herramienta desmenuzadora que tiene una proporción de carburo de wolframio mayor que 90 %, de manera preferida mayor que 95 %.
- 40 8. Un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que comprende por lo menos dos etapas de desmenuzamiento, efectuándose la etapa de desmenuzamiento final con una herramienta desmenuzadora que tiene una proporción más alta de carburo de wolframio o un tamaño de granos más bajo de las partículas de carburo de wolframio que la herramienta desmenuzadora utilizada en una de las etapas de desmenuzamiento precedentes.
9. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 hasta 8, efectuándose entre dos etapas de desmenuzamiento, preferiblemente después de la primera, un tratamiento térmico de los fragmentos a una temperatura mayor que 500°C con un subsiguiente enfriamiento brusco en un medio más frío.