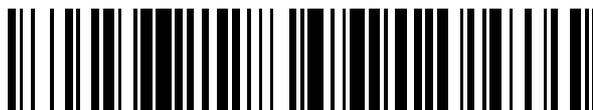


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 766 831**

51 Int. Cl.:

C01B 33/037 (2006.01)

C30B 11/00 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2013 PCT/IB2013/050275**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.07.2013 WO13105060**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2013 E 13705580 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 2802532**

54 Título: **Procedimiento de purificación del silicio**

30 Prioridad:

13.01.2012 FR 1250364

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

15.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARANDET, JEAN-PAUL;
ALBARIC, MICKAËL;
AUDOIN, CLAIRE;
CHAVRIER, DENIS y
PIHAN, ETIENNE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 766 831 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de purificación del silicio.

5 La presente invención se refiere a los procedimientos de purificación del silicio.

Las células fotovoltaicas están fabricadas principalmente a partir de silicio mono- o policristalino en sectores que implican la solidificación de lingotes a partir de un baño líquido contenido en un crisol.

10 La carga, utilizada como material de base, se elabora clásicamente mediante un procedimiento de destilación de un precursor clorado obtenido a partir de un silicio de grado metalúrgico. Este procedimiento es muy eficaz para la purificación, pero costoso en términos de inversión financiera y de consumo energético.

15 Desde hace algunos años, se han propuesto unos procedimientos alternativos para la fabricación de silicio de calidad solar a partir de procedimientos que conciernen a la metalurgia.

En efecto, se conocen unos procedimientos de solidificación direccional que permiten una segregación de las impurezas y, por lo tanto, una purificación de las cargas de partida.

20 Para la purificación del silicio, la técnica puede estar bien adaptada a las impurezas metálicas (Fe, Cr, Ni, etc.) cuyos coeficientes de reparto son muy pequeños en comparación con la unidad.

Se recuerda que el coeficiente de reparto k mide la relación entre las concentraciones de una impureza entre la fase sólida y la fase líquida en la interfaz de solidificación.

25 Por lo tanto, un bajo coeficiente de reparto permite considerar una purificación muy eficaz por segregación.

Se sabe, por otro lado, que una velocidad de solidificación elevada va en el sentido de una mala segregación.

30 Sin embargo, paralelamente es deseable privilegiar una velocidad de solidificación elevada, típicamente superior a $5 \mu\text{m/s}$, en aras de la reducción de los costes de los procedimientos de purificación del silicio.

35 Así, es conocido utilizar unos sistemas de agitación extrínsecos en unos procedimientos que utilizan unas velocidades de solidificación elevadas. Sin embargo, teniendo en cuenta los tamaños de los baños líquidos utilizados a nivel industrial y los niveles de convección requeridos por tales velocidades de solidificación, el flujo puede ser inestable, incluso turbulento.

40 Por ello, se pueden obtener unas variaciones también inestables para la velocidad de crecimiento y para la incorporación de impurezas. Estas condiciones pueden traducirse, a nivel del conjunto del lingote, por una degradación de la capacidad para segregar las impurezas.

45 Esto se puede comprender desde un punto de vista cualitativo, ya que en condiciones inestables, la mayor parte de los lingotes se solidifica en los momentos del ciclo en los que la velocidad de solidificación es superior a la media y, por lo tanto, en los que la incorporación de impurezas es máxima. Dicha enseñanza se discute en la publicación F.Z. Haddad, J.P. Garandet, D. Henry, H. Ben Hadid, J. Crystal Growth 204 (1999) 213.

50 El documento WO2011/033188 A1 se refiere a un procedimiento de fusión/purificación/solidificación de una carga de silicio metalúrgico, procedimiento en el que una agitación de la carga fundida está asegurada, por ejemplo, por agitación electromagnética.

Por consiguiente, existe la necesidad de disponer de un procedimiento de purificación del silicio que asegure una buena segregación en unas condiciones de velocidad de solidificación elevada.

55 La presente invención tiene como objetivo responder a la necesidad mencionada anteriormente.

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de purificación del silicio que comprende por lo menos las etapas que consisten en:

60 a) disponer de un recipiente que comprende silicio en estado fundido, presentando el recipiente un eje longitudinal y definiendo el silicio en estado fundido por el lado opuesto al fondo del recipiente una superficie libre,

b) imponer al silicio fundido unas condiciones propicias para su solidificación, siendo la velocidad media temporal sobre la duración de la etapa b) de propagación del frente de solidificación del silicio, medida a lo largo del eje longitudinal del recipiente, superior o igual a $5 \mu\text{m/s}$, preferentemente a $10 \mu\text{m/s}$,

65

estando dicho procedimiento caracterizado por que por lo menos un sistema de agitación impone, durante la totalidad o parte de la etapa b), un flujo de silicio en estado fundido de número de Reynolds comprendido entre $3 \cdot 10^4$ y $3 \cdot 10^6$, preferentemente entre 10^5 y 10^6 .

- 5 El eje longitudinal del recipiente designa la línea que une el conjunto de los baricentros de las secciones transversales de dicho recipiente (incluidas las paredes del recipiente). El eje longitudinal puede ser un eje de simetría para el recipiente. El eje longitudinal del recipiente es preferentemente rectilíneo, y puede estar contenido en un plano, el cual puede ser un plano de simetría para algunas, o incluso todas las secciones transversales de dicho recipiente.
- 10 El número de Reynolds Re del flujo de silicio en estado fundido impuesto por el sistema de agitación viene dado por la relación:

$$Re = \frac{V \times L}{\nu}$$

15 En esta fórmula:

- V designa la velocidad instantánea máxima de las partículas de fluido de silicio en estado fundido puestas en movimiento por el sistema de agitación,
- 20 - L designa la dimensión transversal más pequeña del recipiente, y
- ν designa la viscosidad cinemática del silicio en estado fundido, por ejemplo $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ tal como se indica en la publicación de Sasaki *et al.* Jpn J. Appl. Phys., 34: 3432 (1995).

25 Así, en el ejemplo en el que el sistema de agitación es, como se detallará a continuación, una hélice rotativa, V corresponde a la velocidad instantánea de los extremos distales de la hélice.

Los inventores han constatado que imponer, durante la totalidad o parte de la etapa b), al silicio en estado fundido un flujo de número de Reynolds particular permitía obtener ventajosamente una segregación eficaz, que conduce así a la obtención de silicio en estado sólido particularmente puro y a pesar de las velocidades de solidificación elevadas utilizadas.

30 Sin querer estar vinculado a una teoría particular, los inventores consideran que los valores de número de Reynolds seleccionados en el marco de los procedimientos según la invención permiten obtener ventajosamente una capa límite hidrodinámica viscosa de espesor superior a la capa límite solutal.

35 Así, frente a la segregación de impurezas, el flujo puede ser considerado como viscoso, evitando así los problemas de incorporación transitoria de impurezas mencionados en estado de la técnica.

40 Por otro lado, debido a su acción en el campo de la temperatura, el sistema de agitación puede permitir ventajosamente aumentar localmente los gradientes térmicos cerca del frente de solidificación, reduciéndolos al mismo tiempo en el núcleo del baño líquido. Esta reducción del gradiente térmico en el núcleo permite reducir la temperatura máxima del baño, disminuyendo así la solubilización de las impurezas presentes dentro de las paredes del recipiente y/o del revestimiento opcionalmente presente a nivel de dichas paredes como se detallará a continuación.

45 Previamente a la etapa a), se puede introducir silicio en estado sólido en el recipiente y ser fundido a continuación en el mismo. Como variante, el procedimiento comprende una etapa de introducción en el recipiente de silicio en estado fundido.

50 El silicio en estado fundido puede estar en contacto o no con las paredes del recipiente. Así, en un ejemplo de realización, las paredes del recipiente pueden estar revestidas de un revestimiento antiadherente.

El sistema de agitación puede estar presente ventajosamente dentro del silicio en estado fundido durante la totalidad o parte de la etapa b), siendo el flujo forzado de silicio en estado fundido generado, en este caso, debido a la puesta en movimiento de dicho sistema de agitación.

55 En este caso, el desplazamiento del sistema de agitación comprende, preferentemente, y en particular consiste en, un movimiento de rotación.

60 El movimiento de rotación se puede realizar alrededor de un eje de rotación que forma, con por lo menos una porción del eje longitudinal del recipiente, un ángulo inferior a 45° , en particular a 30° , en particular a 15° , siendo el eje de rotación en particular colineal con el eje longitudinal del recipiente.

Preferentemente, el sistema de agitación presente dentro del silicio en estado fundido durante la totalidad o parte de la etapa b), efectúa, durante la totalidad o parte de la etapa b), un movimiento de rotación a una velocidad comprendida entre 5 y 200 rpm, preferentemente entre 10 y 100 rpm.

5 El sistema de agitación permite obtener, por ejemplo, durante la totalidad o parte de la etapa b), una velocidad instantánea máxima de las partículas de fluido de silicio en estado fundido comprendida entre 1 y 100 cm/s, en particular 5 y 50 cm/s.

El sentido de rotación del sistema de agitación se puede modificar durante la etapa b).

10 El sistema de agitación puede ser introducido en el silicio en estado fundido antes del inicio de la solidificación del silicio.

15 El sistema de agitación puede ser introducido en el silicio en estado fundido y ser puesto en rotación en el mismo antes del inicio de la solidificación del silicio.

El sistema de agitación es, preferentemente, un sistema de agitación mecánica.

20 El sistema de agitación comprende, por ejemplo, una hélice, una pala y/o un disco.

El sistema de agitación comprende, de manera particularmente preferida, una hélice o una pala, que pueden, durante la totalidad o parte de la etapa b), estar presentes dentro del silicio en estado fundido y estar animadas por un movimiento de rotación.

25 El sistema de agitación puede ser desplazado con relación al recipiente, en particular según su eje longitudinal, durante la etapa b).

El flujo del silicio en estado fundido puede ser generado por la acción de varios sistemas de agitación.

30 La agitación puede ser interrumpida antes de la solidificación completa del silicio.

El sistema de agitación puede ser retirado del silicio en estado fundido antes de la solidificación completa del silicio.

35 Como variante, el sistema de agitación no está presente, en ningún momento durante la etapa b), dentro del silicio en estado fundido. El sistema de agitación puede comprender, en este caso, un generador de campo electromagnético, alternativo, deslizante o giratorio, siendo el flujo de silicio en estado fundido, durante la etapa b), generado por la aplicación de dicho campo electromagnético. Unos ejemplos de la formación de un flujo forzado por la generación de un campo electromagnético se describen en el artículo de Mitric *et al.*, J. Crystal Growth, 310 (2008), 1424 para el campo alternativo, en el artículo de Rudolph, 2008, J. Crystal Growth, 310, 1298 para el campo deslizante, y en el artículo de Dold *et al.*, J. Crystal Growth, 231 (2001), 95 para el campo giratorio.

40 El procedimiento puede comprender una etapa c) de enfriamiento, en particular hasta la temperatura ambiente, del silicio en estado sólido obtenido al final de la etapa b).

45 La expresión "temperatura ambiente" designa la temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

El procedimiento puede comprender una etapa d) de recuperación del silicio en estado sólido purificado obtenido al final de la etapa c).

50 La etapa d) comprende ventajosamente una etapa de eliminación de la materia enriquecida en compuestos distintos al silicio.

Esta etapa de eliminación se puede realizar por recortes de las partes laterales, inferior y superior del lingote obtenido.

55 Independientemente o en combinación con lo anterior, la invención se refiere, según otro de sus aspectos, a un procedimiento de purificación del silicio que comprende por lo menos las etapas que consisten en:

60 a) disponer de un recipiente que comprende silicio en estado fundido, presentando el recipiente un eje longitudinal y definiendo el silicio en estado fundido por el lado opuesto al fondo del recipiente una superficie libre,

b) imponer al silicio en estado fundido unas condiciones propicias para su solidificación, siendo la velocidad media temporal sobre la duración de la etapa b) de propagación del frente de solidificación del silicio, medida a lo largo del eje longitudinal del recipiente, superior o igual a $5 \mu\text{m/s}$, preferentemente a $10 \mu\text{m/s}$,

estando dicho procedimiento caracterizado por que por lo menos un sistema de agitación impone, durante la totalidad o parte de la etapa b), un flujo de silicio en estado fundido que permite obtener, durante la totalidad o parte de la etapa b), una relación de los coeficientes de reparto efectivo y termodinámico

$$\frac{k_{eff}}{k}$$

de los compuestos distintos del silicio inferior a 2, preferentemente a 1,25.

El coeficiente de reparto efectivo k_{eff} de una especie dada está relacionada con el coeficiente de reparto termodinámico k de esta misma especie por la relación siguiente:

$$k_{eff} = \frac{k}{1 - (1 - k) \frac{\delta V_l}{D}}$$

En la relación anterior:

- δ designa el grosor de la capa límite solutal en la parte delantera del frente de solidificación obtenida en presencia del flujo de silicio en estado fundido impuesto por el sistema de agitación,
- V_l designa la velocidad de propagación del frente de solidificación del silicio medida según el del eje longitudinal del recipiente, y
- D designa el coeficiente de difusión de la especie considerada.

Independientemente o en combinación con lo anterior, la invención se refiere, según también otro de sus aspectos, a un procedimiento de purificación del silicio que comprende por lo menos las etapas que consisten en:

- a) disponer de un recipiente que comprende silicio en estado fundido, presentando el recipiente un eje longitudinal y definiendo el silicio en estado fundido por el lado opuesto al fondo del recipiente una superficie libre,
- b) imponer al silicio en estado fundido unas condiciones propicias para su solidificación, siendo la velocidad media temporal sobre la duración de la etapa b) de propagación del frente de solidificación del silicio, medida a lo largo del eje longitudinal del recipiente, superior o igual a 5 $\mu\text{m/s}$, preferentemente a 10 $\mu\text{m/s}$,

estando dicho procedimiento caracterizado por que por lo menos un sistema de agitación impone, durante la totalidad o parte de la etapa b), un flujo de silicio en estado fundido que permite obtener, durante la totalidad o parte de la etapa b), una relación

$$\frac{\delta V_l}{D}$$

para los compuestos distintos del silicio inferior a 0,5, preferentemente a 0,2, siendo las magnitudes δ , V_l y D tales como las definidas anteriormente.

Los procedimientos definidos anteriormente pueden permitir ventajosamente obtener silicio en estado sólido purificado que presenta una concentración en masa de silicio superior o igual al 99,99%, preferentemente al 99,999%.

Protocolo de medición de la velocidad de propagación del frente de solidificación del silicio

La velocidad de propagación del frente de solidificación del silicio, medida a lo largo del eje longitudinal del recipiente, se evalúa mediante palpado mecánico de la fase sólida a través de la fase líquida por medio de una cánula de cerámica refractaria. Más precisamente, el operario introduce la cánula, por ejemplo de sílice, en el baño fundido durante la solidificación y entra en contacto con la interfaz sólido/líquido, para medir la posición de la interfaz. Esta operación se realiza varias veces durante la solidificación y permite calcular una velocidad temporal media de la interfaz. Este método de medición es conocido por el experto en la materia y utilizado habitualmente en el medio industrial debido a su robustez y simplicidad.

Determinación de los coeficientes de reparto

Coefficiente de reparto k

Para una impureza dada, el coeficiente de reparto k está tabulado en la referencia F.A. Trumbore, Bell Syst. Tech. J., vol. 39, p. 205, 1960.

Coeficiente de reparto efectivo k_{ef}

El coeficiente de reparto efectivo se mide a través de un ajuste de los perfiles de concentración medidos, por ejemplo, por espectroscopia de absorción atómica ("AAS: Atomic Absorption Spectroscopy") o espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente ("ICP-MS: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy") realizada *a posteriori* sobre los lingotes solidificados.

Descripción de las figuras

La invención se comprenderá mejor con la lectura de la descripción detallada siguiente, de ejemplos de realización no limitativos de ésta, y con el examen de los dibujos adjuntos, en los que:

- la figura 1 ilustra, de manera esquemática y parcial, una sección de un recipiente utilizable en el marco de la presente invención, y
- la figura 2 ilustra, de manera esquemática y parcial, la etapa de solidificación del silicio realizada en el marco de los procedimientos según la invención.
- La figura 3 representa un gráfico de la concentración de aluminio en función de la altura del silicio solidificado obtenido en el marco de la invención y en un ensayo de control sin agitación.

En los dibujos adjuntos, las proporciones reales de los diferentes elementos no se han respetado necesariamente, en aras de la claridad.

En la figura 1, se ha ilustrado un recipiente 1 de eje longitudinal X cuyas paredes internas 2 han sido revestidas por un revestimiento 3 antiadherente. El recipiente 1 presenta un fondo 4.

El recipiente 1 utilizado puede ser, por ejemplo, un crisol de sílice y el revestimiento 3 antiadherente puede estar constituido por una capa de nitruro de silicio.

El recipiente 1 comprende, como se ilustra, silicio 10 en estado fundido que define una superficie libre 11 por el lado opuesto al fondo 4 del recipiente 1. El silicio 10 en estado fundido puede ser obtenido por fusión del silicio sólido inicialmente presente en el recipiente 1. Como variante, el silicio puede ser fundido al vacío por encima del recipiente 1 y el llenado del recipiente 1 se puede realizar por inyección o depresión.

Unos medios de calentamiento (no representados) permiten el mantenimiento del silicio 10 en estado fundido sometiéndolo a una temperatura superior a su temperatura de fusión.

Un sistema de agitación en forma de hélice 30 está posicionado dentro del silicio 10 en estado fundido y, como se ilustra, animado con un movimiento de rotación alrededor del eje de rotación Y, el cual es colineal con el eje longitudinal X. No se aparta del marco de la presente invención si el eje Y forma un ángulo no nulo con el eje X.

La hélice 30 puede, como se ilustra, antes del inicio de la solidificación del silicio, ser introducida sustancialmente a media altura del recipiente 1.

Con respecto al problema de evacuación del calor, un sistema de aislamiento térmico 20 que comprende en particular unas aletas 21 aislantes en posición cerrada está presente, por ejemplo, con el fin de reducir los intercambios térmicos antes del inicio de la solidificación del silicio.

Se ha ilustrado en la figura 2, el estado del sistema en un momento dado durante la etapa b). Como se ilustra, las aletas aislantes 21 están en la posición abierta, permitiendo así los intercambios térmicos y, por consiguiente, la solidificación del silicio.

El frente de solidificación 13 del silicio, que separa silicio 10 en estado fundido y silicio 12 en estado sólido, se propaga a una velocidad media, medida a lo largo del eje longitudinal X del recipiente 1, superior o igual a 5 $\mu\text{m/s}$, preferentemente a 10 $\mu\text{m/s}$.

Tal como se ilustra, el frente de solidificación 13 progresa desde el fondo 4 del recipiente 1 hacia la superficie libre 11 durante la etapa b).

Entra dentro de la competencia del experto en la materia regular las características de las transferencias térmicas con el fin de obtener los valores deseados de velocidad de propagación del frente de solidificación del silicio.

Como se ilustra en la figura 2, la hélice 30 ha sido desplazada con respecto al recipiente 1 según el eje longitudinal X de este último, habiendo tenido lugar este desplazamiento durante la solidificación del silicio, e impone una velocidad máxima a las partículas de fluido situadas cerca de sus extremos distales 31.

5 Ejemplos

Ejemplo 1

10 Una carga de silicio de aproximadamente 60 kg, en forma de piedras de dimensiones centimétricas, es introducida en un crisol de sílice de la marca Vesuvius y de dimensiones interiores de 39 × 39 × 39 cm, sobre el cual se había depositado previamente un revestimiento antiadherente de nitruro de silicio. El silicio utilizado puede ser de grado metalúrgico, que comprende en particular 150 ppm en masa de Al.

15 El conjunto es introducido a continuación en el dispositivo de solidificación, un horno vertical de tecnología con enfriamiento controlado sin desplazamiento mecánico ("gradient freeze", en terminología anglosajona), con unos elementos calentadores (resistores de grafito) situados en la parte superior y sobre los lados del crisol. El silicio se lleva en primer lugar a una temperatura de 1430°C para asegurar su fusión completa.

20 El agitador mecánico (pala de sílice con referencia DA 00194, de fabricación Vesuvius, y longitud de 7,5 cm) es introducido a continuación en el baño fundido, posicionado a media altura en el baño, y puesto en rotación a una velocidad angular de 15 rpm. El número de Reynolds obtenido en este caso es de $1,3 \cdot 10^5$.

25 Para iniciar la solidificación, la extracción de calor en la parte baja es aumentada a continuación a través de la apertura controlada de aletas aislantes.

30 Cuando se ha solidificado aproximadamente la mitad del silicio, el agitador es levantado y posicionado 2 cm por debajo de la interfaz entre el líquido y la atmósfera del recinto, manteniendo al mismo tiempo la rotación a una velocidad angular de 15 rpm.

35 Cuando la interfaz sólido-líquido se acerca a menos de 4 cm de la interfaz líquido-vapor, el agitador es levantado fuera del baño y se detiene la rotación. La solidificación completa del lingote de 25 cm de altura se realiza en aproximadamente 7 horas, la velocidad media de solidificación es, por lo tanto, de 3,6 cm/h, o de manera equivalente 10 $\mu\text{m/s}$. En régimen de crecimiento, la potencia consumida por el horno es de aproximadamente 38 kW.

40 La potencia de calentamiento se reduce a continuación y el lingote es llevado a temperatura ambiente y desmoldado del crisol.

45 El perfil de concentración en Al en el lingote solidificado se mide a continuación por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS: "Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy" en terminología inglesa). El ajuste ("fit") por una ley de Scheil en función de la fracción solidificada da un valor de $2,4 \cdot 10^{-3}$. Aplicado al valor de referencia para el coeficiente de reparto termodinámico ($k = 2 \cdot 10^{-3}$), la relación k_{ef}/k es de 1,2.

50 La ley de Scheil se utiliza habitualmente como referencia por el experto en la materia para reseñar los perfiles de segregación química en los procedimientos de solidificación dirigida. Desde un punto de vista matemático, las hipótesis subyacentes son suponer que el líquido puede ser considerado en cualquier momento como homogéneo en concentración, y que la difusión en el sólido puede ser despreciada. En estas condiciones, la ley de Scheil representa un mínimo en términos de cantidad de impurezas incorporadas en función de la fracción solidificada y, por lo tanto, un óptimo en términos de purificación.

50 Ejemplo 2

55 Una carga de silicio de aproximadamente 60 kg, en forma de piedras de dimensiones centimétricas, es introducida en un crisol de sílice de la marca Vesuvius y de dimensiones interiores de 39 × 39 × 39 cm, sobre el cual se había depositado previamente un revestimiento antiadherente de nitruro de silicio. El silicio utilizado es de grado metalúrgico, que comprende en particular 2000 ppm en masa de Fe.

60 El conjunto es introducido a continuación en el dispositivo de solidificación, un horno vertical de tecnología con enfriamiento controlado sin desplazamiento mecánico ("gradient freeze"), con unos elementos calentadores (resistores de grafito) situados en la parte superior y en los lados del crisol.

65 El silicio es llevado en primer lugar a una temperatura de 1430°C para garantizar su fusión completa. El agitador mecánico (pala de sílice con referencia DA 00194, de fabricación Vesuvius) es introducido a continuación en el baño fundido, posicionado a media altura del baño y puesto en rotación a una velocidad angular de 70 rpm (es decir, un número de Reynolds de $6 \cdot 10^5$).

5 Para iniciar la solidificación, la extracción de calor en la parte baja es aumentada a continuación a través de la apertura controlada de aletas aislantes. En régimen de crecimiento, la potencia consumida por el horno es de aproximadamente 38 kW. Cuando se ha solidificado aproximadamente la mitad del silicio, el agitador es levantado y colocado 2 cm por debajo de la interfaz entre el líquido y la atmósfera del recinto, manteniendo al mismo tiempo la rotación a una velocidad angular de 70 rpm.

Quando la interfaz sólido-líquido se acerca a menos de 4 cm de la interfaz líquido-vapor, el agitador es levantado fuera del baño y se detiene la rotación.

10 La solidificación completa del lingote de 25 cm de altura se realiza en aproximadamente 7 h, la velocidad media de solidificación es, por lo tanto, de 3,6 cm/h, o de manera equivalente 10 $\mu\text{m/s}$. La potencia de calentamiento se reduce a continuación y el lingote es llevado a temperatura ambiente y desmoldado del crisol.

15 El perfil de concentración en Fe en el lingote solidificado se mide a continuación por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy en terminología inglesa). El ajuste ("fit") por una ley de Scheil en función de la fracción solidificada da un valor de $1,1 \cdot 10^{-5}$. Aplicado al valor de referencia para el coeficiente de reparto termodinámico ($k = 10^{-5}$), la relación k_{ef}/k es de 1.1.

20 Ejemplo 3

Caracterización del efecto beneficioso de la agitación según la invención sobre la purificación por solidificación unidireccional del silicio.

25 Con fines comparativos, se ha realizado conjuntamente con una purificación de acuerdo con la invención, una purificación sin la aplicación de agitación.

La carga de silicio de partida está contaminada en los 2 casos con 500 ppm en masa de Al.

30 Las condiciones experimentales consideradas en términos de crisol utilizado, grado, cantidad y forma del silicio de partida, de dispositivo de solidificación y de temperatura de calentamiento son similares a las consideradas para los ejemplos 1 y 2.

35 Con respecto a la purificación de acuerdo con la invención, el sistema de agitación utilizado es de tipo mecánico que comprende una pala idéntico al de los ejemplos 1 y 2. Este es introducido en el baño fundido, posicionado a media altura en el baño, y puesto en rotación a una velocidad angular de 50 rpm (es decir, un número de Reynolds de $2,1 \cdot 10^5$). Para iniciar la solidificación, la extracción de calor en la parte baja del horno es incrementada a continuación a través de la apertura controlada de aletas aislantes. En régimen de crecimiento, la potencia consumida por el horno es de aproximadamente 38 kW. Cuando se ha solidificado aproximadamente la mitad del silicio, el agitador es levantado y colocado 2 cm por debajo de la interfaz entre el líquido y la atmósfera del recinto, manteniendo al mismo tiempo la rotación a una velocidad angular de 50 rpm. Cuando la interfaz sólido-líquido se acerca a menos de 4 cm de la interfaz líquido-vapor, el agitador es levantado fuera del baño y se detiene la rotación.

45 Las condiciones del procedimiento (excepto, por supuesto, todo lo relacionado con el sistema de pala) son idénticas para el experimento de solidificación sin agitación.

50 Para los dos tipos de experimentos realizados (de acuerdo con la invención o sin sistema de agitación), la solidificación completa del lingote de 25 cm de altura se realiza en aproximadamente 7 h, la velocidad media de solidificación es, por lo tanto, de 3,6 cm/h, o de manera equivalente 10 $\mu\text{m/s}$, como en los ejemplos 1 y 2. La potencia de calentamiento se reduce a continuación y el lingote es llevado a temperatura ambiente y desmoldado del crisol.

En la Figura 3 se presentan las curvas representativas de la concentración de aluminio en función de la altura del silicio solidificado.

A título de control, también aparece la curva que modeliza la solidificación del silicio según la ley de Scheil.

55 Cuando no hay sistema de agitación, parece que la curva que representa la evolución de la concentración de aluminio en función de la altura de solidificación se aleja de la curva representativa de la ley de segregación de Scheil.

60 Por el contrario, el gráfico en la figura 3 pone en evidencia que una agitación mecánica que comprende una pala, mantenida a una velocidad angular de rotación de 50 rpm de tal manera que se alcance un número de Reynolds de $2,1 \cdot 10^5$, permite acercarse claramente a la ley de segregación de Scheil.

65 Salvo que se indique lo contrario, la expresión "que presenta/que comprende un(a)" debe entenderse como "que presenta/que comprende por lo menos uno(a)".

Salvo que se indique lo contrario, la expresión "comprendido(a) entre ... y ..." debe entenderse como límites incluidos.

Salvo que se indique lo contrario, la expresión “que va de ... a ...” debe entenderse como límites incluidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de purificación del silicio que comprende por lo menos las etapas que consisten en:

- 5 a) disponer de un recipiente (1) que comprende silicio (10) en estado fundido, presentando el recipiente (1) un eje (X) longitudinal y definiendo el silicio (10) en estado fundido por el lado opuesto al fondo (4) del recipiente (1) una superficie libre (11),
- 10 b) imponer al silicio (10) en estado fundido unas condiciones propicias para su solidificación, siendo la velocidad media temporal sobre la duración de la etapa b) de propagación del frente (13) de solidificación del silicio, medida a lo largo del eje (X) longitudinal del recipiente (1), superior o igual a 5 $\mu\text{m/s}$ y preferentemente a 10 $\mu\text{m/s}$,

15 estando dicho procedimiento caracterizado por que por lo menos un sistema de agitación (30) impone, durante la totalidad o parte de la etapa b), un flujo de silicio (10) en estado fundido de número de Reynolds comprendido entre 3 10^4 y 3 10^6 y preferentemente entre 10^5 y 10^6 .

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el sistema de agitación (30) está presente dentro del silicio (10) en estado fundido, durante la totalidad o parte de la etapa b), y por que el flujo de silicio (10) en estado fundido es generado debido a la puesta en movimiento de dicho sistema de agitación (30).

25 3. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que el desplazamiento del sistema de agitación (30) comprende, en particular consiste en, un movimiento de rotación, siendo dicho movimiento de rotación realizado preferentemente alrededor de un eje (Y) de rotación que forma, con por lo menos una porción del eje (X) longitudinal, un ángulo inferior a 45°, en particular a 30° y particularmente a 15°, siendo el eje (Y) de rotación en particular colineal con el eje (X) longitudinal del recipiente (1).

30 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que durante la etapa b) se modifica el sentido de rotación del sistema de agitación (30).

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado por que el sistema de agitación (30) es un sistema de agitación mecánica, que comprende en particular una hélice, una pala y/o un disco, comprendiendo dicho sistema de agitación (30), preferentemente, una hélice.

35 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sistema de agitación (30) es desplazado con respecto al recipiente (1), en particular según su eje (X) longitudinal, durante la etapa b).

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el frente (13) de solidificación progresa desde el fondo (4) del recipiente (1) hacia la superficie libre (11) durante la etapa b).

40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las paredes (2) internas del recipiente (1) están revestidas con un revestimiento (3) antiadherente.

45 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se detiene la agitación antes de la solidificación completa del silicio.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el flujo de silicio (10) en estado fundido es generado por la acción de varios sistemas de agitación.

50 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que, previamente a la etapa a), se introduce silicio en estado sólido en el recipiente y se funde a continuación en el mismo.

55 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación de los coeficientes de reparto efectivo y termodinámico

$$\frac{k_{eff}}{k}$$

60 de los compuestos distintos del silicio es, durante la totalidad o parte de la etapa b), inferior a 2 y preferentemente a 1,25.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende una etapa c) de enfriamiento, en particular hasta temperatura ambiente, del silicio (12) en estado sólido obtenido al final de la etapa b), comprendiendo preferentemente dicho procedimiento además una etapa d) de recuperación del silicio (12) en estado sólido purificado obtenido al final de la etapa c).

14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que la etapa d) comprende una etapa de eliminación de la materia enriquecida en compuestos distintos al silicio.

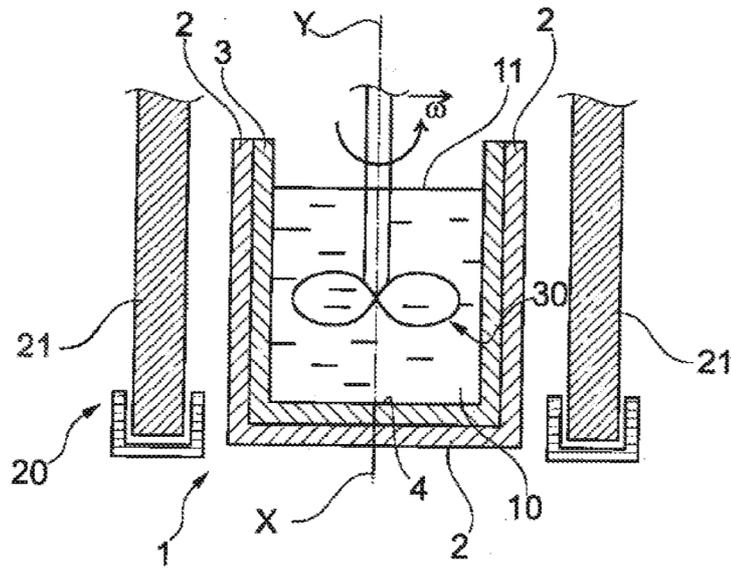


Fig. 1

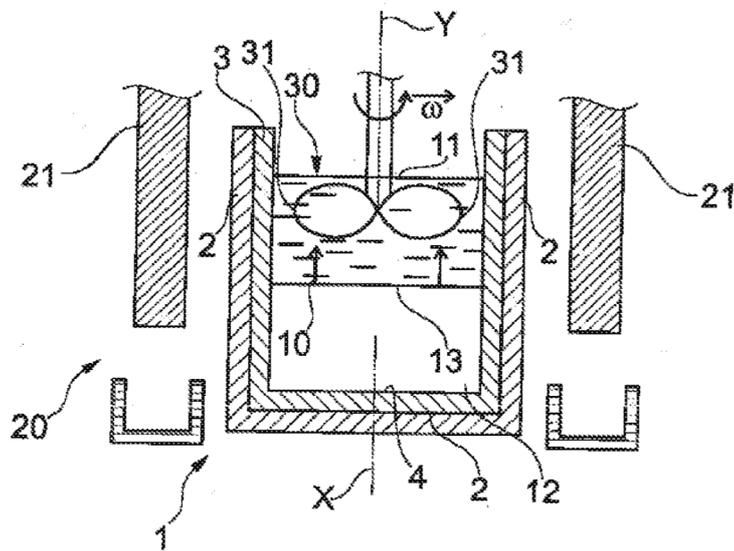


Fig. 2

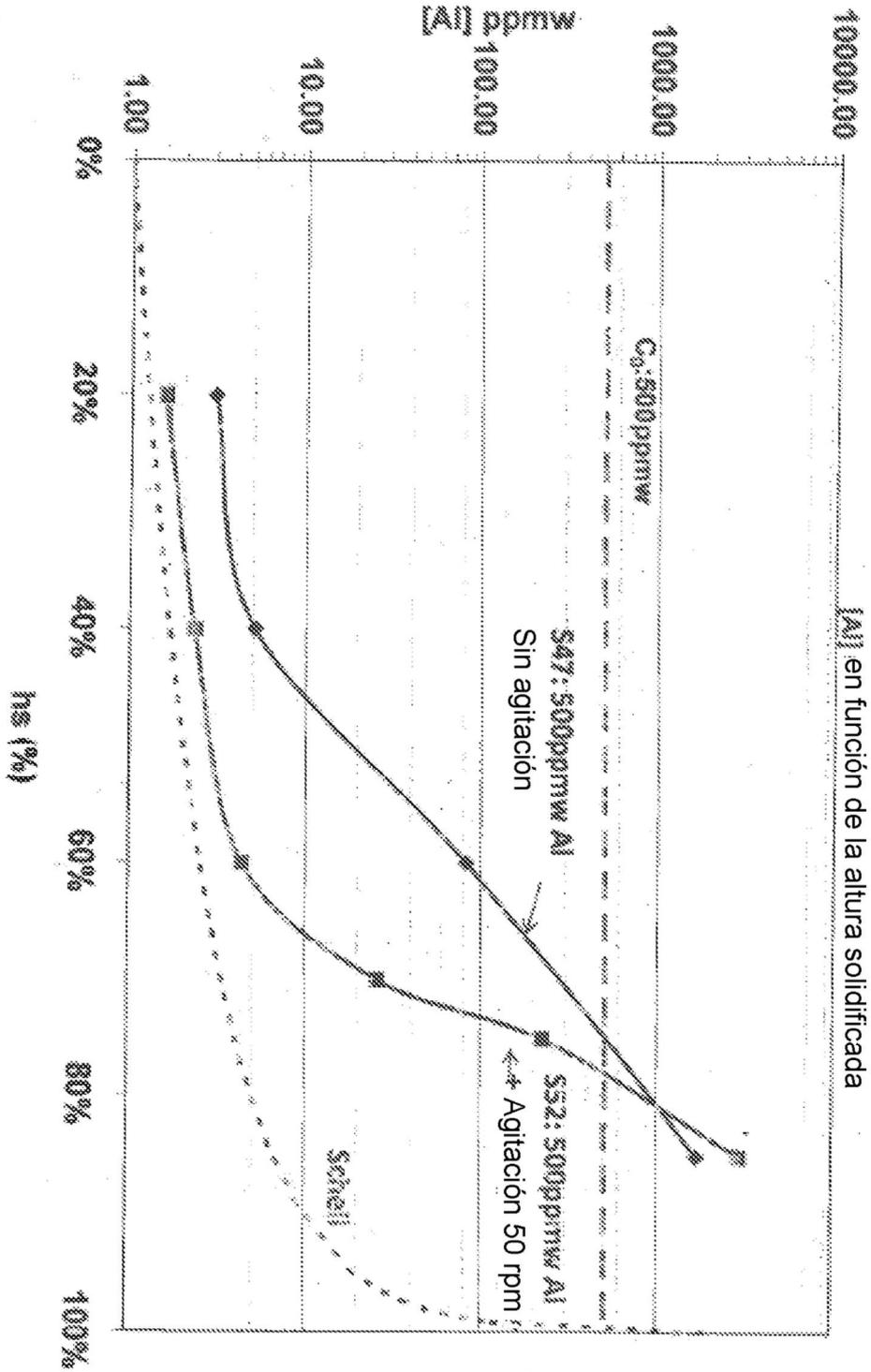


Fig. 3