

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0609255-1 A2**



(22) Data de Depósito: 28/02/2006
(43) Data da Publicação: 09/03/2010
(RPI 2044)

(51) *Int.Cl.:*
C01B 33/027 (2010.01)

(54) Título: **MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA**

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2005 JP 2005-062556,
10/02/2006 JP 2006-034342

(73) Titular(es): NIPPON STEEL MATERIALS CO., LTD.

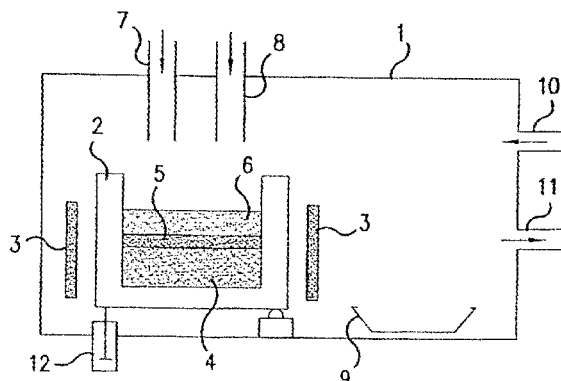
(72) Inventor(es): JIRO KONDO, KENSUKE OKAZAWA, MASAKI
OKAJIMA, NOBUAKI ITO

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006304199 de 28/02/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/095664 de 14/09/2006

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA. A presente invenção refere-se a um método para a produção de uma grande quantidade de silício de alta pureza econômico útil em uma bateria solar. É descrito um método para a produção do silício de alta pureza pela migração de impurezas no silício fundido para a escória incluindo a etapa de alimentar um agente oxidante para o silício fundido junto com a escória, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos seguintes materiais: carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, hidrato de carbonato de metal alcalino-terroso ou hidróxido de metal alcalino-terroso.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA**".

Esse pedido reivindica a prioridade ao pedido de patente japonesa Nº 2005-062556, depositado no Japão em 7 de março de 2005, e pedido de patente japonesa Nº 2006-034342, depositado no Japão em 10 de fevereiro de 2006, os conteúdos inteiros dos quais são aqui incorporados por referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

10 A presente invenção refere-se a um método para a produção de silício de alta pureza. O silício de alta pureza é usado para uma bateria solar.

Descrição da Técnica Relacionada

Quanto ao silício a ser usado para uma bateria solar, a pureza tem que ser 99,9999 em massa % ou mais, cada uma das impurezas metálicas no silício não pode ser maior do que 0,1 ppm por massa. Especialmente, a impureza do boro (B) não pode ser maior do que 0,3 ppm por massa. Embora o silício feito pelo processo Siemens, que é usado para um semicondutor, possa satisfazer as exigências acima, o silício não é adequado para uma bateria solar. Isso é devido ao fato que o custo de fabricação do silício pelo processo Siemens é alto enquanto é necessário que uma bateria solar seja econômica. Vários métodos foram apresentados de modo a produzir silício de alta pureza em um baixo custo.

O processo de solidificação unidirecional do metal de silício é bem conhecido há um longo tempo. Em um tal processo, metal de silício fundido é solidificado de modo unidirecional para formar um silício com fase sólida mais purificado utilizando a diferença na solubilidade das impurezas entre a fase sólida e a fase líquida. Um tal processo pode ser efetivamente usado para purificar silício de uma variedade de impurezas metálicas. Entretanto, esse método não pode ser usado para purificar o silício do boro porque a diferença na solubilidade do boro entre a fase sólida e a fase líquida é muito pequena para purificar o silício do boro.

O processo de fusão a vácuo do silício é também bem conheci-

do. Esse processo remove as impurezas de baixo ponto de ebulição do silício mantendo o silício fundido em um estado de vácuo e é efetivo para remover impurezas do carbono do silício. Entretanto, esse método não pode ser aplicado para purificar o silício do boro porque o boro no silício fundido não forma normalmente uma substância com um baixo ponto de ebulição.

Como mencionado acima, o boro tem sido um componente problemático porque o boro no silício é a impureza mais difícil de remover e ainda afeta grandemente a propriedade elétrica do silício. Métodos para os quais a finalidade principal é remover boro do silício são descritos como segue.

JP56-32319A descreve um método para limpar o silício por ácido, um processo de fusão a vácuo para silício e um processo de solidificação unidirecional para o silício. Adicionalmente, essa referência descreve um método de purificação usando escória para remover o boro, onde as impurezas migram do silício para a escória, que é colocada no silício fundido. Na referência de patente JP56-32319A, a razão de divisão do boro (concentração de boro na escória/concentração do boro no silício) é 1,357 e a concentração obtida de boro no silício purificado é 8 ppm por massa usando escória incluindo ($\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$). Entretanto, a concentração do boro no silício purificado não satisfaz a exigência do silício usado para baterias solares. A purificação da escória descrita não pode melhorar industrialmente a purificação do silício do boro porque a matéria-prima comercialmente disponível para a escória usada nesse método sempre contém boro na ordem de vários ppm por massa e o silício purificado inevitavelmente contém o mesmo nível de concentração de boro como na escória a menos que a razão de divisão seja suficientemente alta. Conseqüentemente, a concentração do boro no silício purificado obtido pelo método de purificação da escória é na melhor das hipóteses cerca de 1,0 ppm por massa quando a razão de partição do boro é 1,0 ou similar. Embora seja teoricamente possível reduzir a concentração do boro pela purificação das matérias-primas para a escória, isso não é industrialmente possível porque é economicamente irracional.

JP58-130114A descreve um método de purificação da escória,

onde uma mistura de silício bruto moído e escória contendo óxidos de metal alcalino-terroso e/ou óxidos de metal alcalino são fundidos juntos. Entretanto, a concentração mínima de boro do silício obtido é 1 ppm por massa, que não é adequado para uma bateria solar. Além disso, é inevitável que novas impurezas sejam adicionadas quando o silício é moído, o que também torna esse método inaplicável para baterias solares.

JP 2003-12317A descreve um outro método de purificação. Nesse método, fluxos tais como CaO , CaO_3 e Na_2O são adicionados no silício e eles são misturados e fundidos. A seguir, o sopro de gás oxidante no silício fundido resulta na purificação. Entretanto, o silício purificado por esse método tem uma concentração de boro de cerca de 7,6 ppm por massas, o que não é adequado para uso em uma bateria solar. Além do mais, é difícil, de um ponto de vista da engenharia, soprar gás oxidante de maneira estável no silício fundido em um baixo custo. Portanto, o método descrito em JP2003-12317A não é adequado para a purificação do silício.

A referência sem patente, "Shigen to Sozai" (Recurso e Material) 2002, vol. 118, p. 497-505, descreve um outro exemplo de purificação da escória onde a escória inclui ($\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{SiO}_2$) e a razão de divisão máxima do boro é 3,5. A razão de divisão de 3,5 é o valor mais alto descrito no passado, entretanto, essa purificação da escória é ainda inaplicável em baterias solares considerando o fato da concentração do boro na matéria-prima praticamente disponível da escória.

Como mencionado acima, métodos convencionais de purificação de escória, que falham em obter uma razão de divisão alta praticamente disponível do boro, não são adequados para obter silício útil em uma bateria solar. A razão porque a razão de divisão do boro, quando purificando silício do boro, tende a ser pequena é que o silício é oxidado tão facilmente quanto o boro. Nos métodos de purificação da escória, o boro no silício tende a ser não oxidado e o boro não oxidado é dificilmente absorvido na escória. O método de purificação da escória é amplamente usado para remover boro do aço porque o boro é de longe mais facilmente oxidado do que o aço. Por causa da diferença essencial nas propriedades entre o aço e o silício, a téc-

nica de purificação da escória na indústria do aço não pode simplesmente ser aplicada para remover boro do silício.

As técnicas de remoção do boro diferentes da purificação da escória também foram propostas. Tais técnicas incluem vários métodos de purificação onde o boro no silício é removido pela vaporização depois de ser oxidado.

JP04-130009A descreve um método de remoção do boro onde o boro no silício é removido soprando gás de plasma com gases tais como vapor de água, O_2 e/ou CO_2 e materiais contendo oxigênio tais como CaO e/ou SiO_2 no silício fundido.

JP04-228414A descreve um método de remoção do boro onde o boro no silício é removido soprando um jato de plasma com vapor de água e SiO_2 para o silício fundido.

JP05-246706A descreve um método de remoção do boro onde o boro no silício é removido soprando um gás inerte ou um gás oxidante no silício fundido enquanto mantendo um arco entre o silício fundido e um eletrodo localizado acima da superfície do silício fundido.

USP 5.972.107 e USP 6.368.403 descrevem métodos para a purificação do silício do boro onde um maçarico especial é usado e o vapor de água e SiO_2 são supridos além do oxigênio e hidrogênio e CaO , BaO e/ou CaF_2 para o silício fundido.

JP04-193706A descreve um método de remoção do boro onde o boro no silício é removido soprando gás tal como gás de argônio e/ou gás H_2 para o silício fundido a partir de uma entrada inferior.

JP09-202611A descreve um método de remoção do boro onde o boro no silício é removido soprando um gás incluindo $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$ e/ou $MgCO_3$ para o silício fundido.

Algumas técnicas descritas nas referências acima mencionadas de JP04-130009A a JP09-202611A podem remover o boro do silício até a extensão que a concentração do boro no silício satisfaz as exigências para uso em uma bateria solar. Todas essas técnicas, entretanto, usam um dispositivo de plasma e/ou aparelho de sopro com gás que são onerosos e exi-

gem operações complicadas. Isso torna difícil adotar essas técnicas como técnicas práticas do ponto de vista da eficiência econômica. Também, desde que todas essas técnicas têm uma forte capacidade oxidante, elas podem oxidar excessivamente o silício junto com a oxidação do boro, o que diminui significativamente a porcentagem de rendimento do silício. Como mencionado antes, boro e silício podem ser oxidados até o mesmo grau. Portanto, alguma coisa especial é necessária para seletivamente oxidar somente o boro com relação às técnicas acima para a remoção do boro do silício pela oxidação do boro.

10 SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um objetivo da presente invenção é prover um método de produção de silício de alta pureza simplesmente em baixo custo purificando o silício bruto das impurezas, particularmente boro, até um nível útil para baterias solares.

15 Os presentes inventores projetaram as seguintes soluções depois de estudar a produção do silício.

Uma modalidade da presente invenção se refere a um método para a produção de silício de alta pureza migrando as impurezas no silício fundido para a escória compreendendo: alimentar um agente oxidante para o silício fundido junto com a escória, onde o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: carbonato de metal alcalino, hidrato do carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato do metal alcalino-terroso, hidrato do carbonato do metal alcalino-terroso ou hidróxido do metal alcalino-terroso.

Em uma outra modalidade, o agente oxidante é alimentado para o silício fundido de modo a contatar diretamente o silício fundido.

Em uma outra modalidade, o elemento de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso inclui pelo menos um dos elementos seguintes: lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio e bário.

Em ainda uma outra modalidade, o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos ma-

teriais seguintes: carbonato de sódico, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódico, carbonato de hidrogênio potássico, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidratos de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio ou hidrato de cálcio.

5 O método da presente invenção é capaz de reduzir a concentração de boro do silício para 0,3 ppm por massa ou menos sem usar equipamento oneroso tais como um dispositivo de plasma ou um dispositivo de sopro de gás. O silício obtido de acordo com o presente método é de uma pureza útil em baterias solares. Além do que, o uso combinado da presente
10 invenção e processos convencionais de solidificação unidirecional ou processos convencionais de fusão a vácuo podem suprir silício disponível como uma matéria-prima para uma bateria solar com alta qualidade e baixo custo.

As tecnologias convencionais mencionadas acima podem ser classificadas em quatro categorias. A primeira categoria inclui métodos onde
15 a escória sozinha é suprida sobre o silício fundido (descrito em JP56-32319A e JP58-130114A, a seguir citado como "método simples de purificação da escória"). A segunda categoria inclui métodos onde um gás oxidante é contatado com o silício fundido (revelado em JP04-228414A e JP05-246706A, a seguir citado como "método de oxidação a gás"). A terceira categoria inclui
20 métodos onde um agente oxidante sólido (por exemplo, MgCO_3) é soprado no silício fundido com um gás transportador (revelado em JP09-202611, a seguir citado como "método de sopro do agente oxidante"). A quarta categoria inclui métodos onde além de contatar o gás oxidante com o silício fundido, escória e/ou matérias-primas de escória tal como SiO_2 é também suprido
25 para o silício fundido (revelado em JP2003-12317A, JP04-130009A, USP 5.972.107, USP 6.368.403 e JP04-193706A, a seguir citados como "método complexo de purificação da escória"). Comparado com o acima, de acordo com a presente invenção, a escória é alimentada diretamente para o silício fundido junto com um agente oxidante. O presente método não pertence a
30 qualquer uma das categorias acima de tecnologia convencional.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A FIG. 1 é um diagrama esquemático mostrando um aparelho

usado para o presente método.

A FIG. 2a é um diagrama explicativo ilustrando o comportamento do boro no caso de alimentação de escória pré-preparada em silício fundido.

5 A FIG. 2b é um diagrama explicativo ilustrando o comportamento do boro no caso de alimentação separada de cada matéria-prima da escória sobre o silício fundido para formar uma escória no silício fundido.

A FIG. 3a é um diagrama explicativo provendo uma ilustração de uma mistura de escória e agente oxidante sobre o silício fundido.

10 A FIG. 3b é um diagrama explicativo provendo uma outra ilustração de uma mistura de escória e agente oxidante sobre o silício fundido.

A FIG. 3c é um diagrama explicativo provendo uma ilustração do agente oxidante colocado na escória sobre o silício fundido.

MODALIDADES PREFERIDAS DA INVENÇÃO

Vantagens da presente invenção são descritas abaixo.

15 Em primeiro lugar, o método convencional de purificação simples da escória e o método presente são comparados. O método de purificação simples da escória é baseado no princípio que o boro migra do silício para a escória com base no fato que o boro é termodinamicamente mais estável na escória do que no silício. Particularmente, o boro é mais termodinamicamente estável na escória com um alto grau de basicidade. Entretanto, acredita-se que o boro no silício geralmente exista na forma de boro elementar, isto é, como boro atômico, e a estabilidade termodinâmica do boro elementar não tem diferença significativa quando no silício comparado com a escória. Essa é a razão porque a taxa de divisão do boro em um método simples de purificação da escória é pequena. Enquanto isso, no caso onde o boro existe
25 no silício na forma de um óxido (óxido de boro), a estabilidade termodinâmica do óxido de boro é muito mais alta na escória do que no silício fundido.

Conseqüentemente, a taxa de divisão do boro pode ser grandemente aumentada. Na presente invenção, desde que um agente oxidante é
30 adicionado junto com a escória, o boro no silício fundido pode ser facilmente oxidado e assim migrará para a escória. Em pelo menos esse aspecto, a presente invenção é superior aos métodos simples de purificação da escória.

Em segundo lugar, métodos convencionais de oxidação de gás e métodos de sopro de agente oxidante são comparados com o presente método. Os métodos de oxidação de gás e métodos de sopro do agente oxidante são baseados no princípio que o boro é removido do silício pela vaporização depois da conversão do boro em óxido de boro com um baixo ponto de ebulição. Isso ocorre pela oxidação do boro no silício pelo sopro de um gás oxidante ou um agente oxidante no silício fundido. Entretanto, mesmo se o boro é oxidado, desde que um tal material de baixo ponto de ebulição não é formado muito rapidamente, a taxa de remoção do boro tende a ser menor do que a taxa da oxidação do silício pelo gás oxidante (ou o agente oxidante). Portanto, a porcentagem do rendimento do silício é significativamente reduzida por causa da perda do silício devido à oxidação. O mecanismo específico de diminuição do rendimento é como segue: o boro no silício é convertido primeiro para monóxido de boro (BO) depois de contatar o gás oxidante ou o agente oxidante. Entretanto, o monóxido de boro não pode ser facilmente vaporizado por causa da sua baixa atividade no silício. Para ser vaporizado, o monóxido de boro tem que ser convertido no óxido de boro de peso molecular mais alto, por exemplo, B_2O_3 . Para que isso ocorra, BO tem que ser também oxidado de alguma fonte de oxigênio e tem que permanecer no silício por um tempo. Como mencionado antes, entretanto, desde que o boro e o silício podem ser oxidados até o mesmo grau, o BO restante no silício por um longo tempo tem uma alta probabilidade de contatar átomos de silício com alta reatividade. Como um resultado, a maior parte do BO é reduzida de volta para boro elementar. No geral, o gás oxidante ou o agente oxidante é principalmente consumido para oxidar o silício, o que leva a uma baixa porcentagem de rendimento. Enquanto isso, desde que o BO formado no silício pelo agente oxidante na presente invenção é muito mais estável na escória como mencionado antes, o BO é absorvido um depois do outro na escória. Portanto, a diminuição da porcentagem de rendimento resultante da perda do silício pela oxidação é restrita de acordo com a presente invenção. Pelo menos nesse aspecto, o presente método é superior aos métodos de oxidação do gás e métodos de sopro do agente oxidante.

Em terceiro lugar, o método convencional de purificação complexa da escória é comparado com o presente método. A purificação complexa da escória é similar a presente invenção em que ambos os métodos utilizam um agente oxidante e escória. Entretanto, existem diferenças entre o método complexo de purificação da escória e o presente método como segue: na purificação complexa da escória, um agente oxidante não é adicionado na escória e o boro é oxidado principalmente por ser contatado com um gás oxidante. Enquanto isso, no método da presente invenção, um agente oxidante é alimentado para o silício fundido junto com a escória. Os problemas com o boro oxidante usando um gás oxidante são os mesmos como apresentados na comparação acima. Na purificação complexa da escória, a perda de silício devido à oxidação pode ser ligeiramente abrandada uma vez que a escória funciona como um absorvente do óxido de boro. Entretanto, a localização onde a oxidação ocorre (interface entre o gás oxidante e a superfície de silício fundido) e a localização onde o óxido de boro é absorvido (interface entre a escória e a superfície de silício fundido) são fundamentalmente separadas entre si. Portanto, o óxido de boro pode ser reduzido pelo silício enquanto se movendo no silício fundido, o que torna difícil manter uma alta concentração de óxido de boro na interface entre a escória e o silício fundido. Conseqüentemente, como a porcentagem de boro em uma forma não oxidada aumenta na escória, não pode ser esperado ter muita melhora na taxa de divisão do boro. Como descrito previamente, se a escória tem uma baixa taxa de divisão do boro na purificação onde a concentração do boro no silício é 1 ppm por massa ou menos, isso influencia a remoção do boro. A influência é devido ao fato que quando a concentração de boro no silício é reduzida pela oxidação do gás, o boro uma vez armazenado na escória através das matérias-primas de escória e através da purificação da escória em alta concentração de boro é dissolvido da escória para o silício. No presente método, uma vez que o agente oxidante e a escória ficam adjacentes um ao outro, o boro oxidado é absorvido na escória antes de ser reduzido pelo silício. Portanto, a maior parte do boro na escória é uma forma oxidada do boro, o que pode aumentar drasticamente a taxa de divisão do

boro. Como um resultado, os problemas de perda de silício devido à oxidação e/ou dissolução do boro da escória, causada na purificação complexa da escória podem ser grandemente melhorados. Pelo menos nesse aspecto, o presente método é superior à purificação complexa da escória.

- 5 USP 5.972.107 sugere a possibilidade que SiO_2 , alimentado como uma matéria-prima da escória funcione por si mesmo como um agente oxidante. Essa possibilidade é baseada nos fundamentos que a escória restante depois do processo de purificação contém algumas impurezas oxidadas tal como B_2O_3 . Os presentes inventores, entretanto, verificaram que tal
- 10 função como um agente oxidante é insignificamente pequena com relação ao boro de cuja concentração no silício é 1 ppm por massa ou menos em 2000°C ou menos sob pressão atmosférica. Na realidade, a maior parte dos exemplos passados da purificação da escória usa escória com base em SiO_2 e as taxas de divisão do boro são normalmente cerca de 1, a partir do
- 15 que é irracional imaginar que SiO_2 oxida ativamente o boro. Em vista disso, o B_2O_3 na escória na referência aparenta ser causado pelo gás oxidante e o SiO_2 não pode ser considerado como um agente oxidante para o boro. Também, a referência descreve que CaO é alimentado para o silício fundido junto com SiO_2 para a formação da escória. Entretanto, uma vez que o CaO
- 20 citado como um material representativo é geralmente um óxido muito mais estável do que o óxido de boro, é evidente que aditivos tal como CaO ou similares descritos na referência não se referem aos agentes oxidantes.

- Construção do aparelho: a construção de um aparelho de acordo com a presente invenção é descrita abaixo com base na FIG. 1. Um cadinho
- 25 2, colocado em um forno de purificação 1, é aquecido por um aquecedor 3. Silício fundido 4 é acomodado no cadinho 2 e mantido em uma certa temperatura. Um agente oxidante 5 é alimentado através de um tubo de alimentação do agente oxidante 7 e a escória 6 é alimentada através de um tubo de alimentação de escória 8 sobre o silício fundido 4 no cadinho 2. Uma reação
- 30 e purificação incluindo a remoção do boro são iniciadas entre o silício fundido, o agente oxidante e a escória. Durante o aquecimento e a purificação, a atmosfera dentro do forno é controlada com relação aos tipos de gás e con-

centração de gás através de uma linha de alimentação de gás 10 e uma linha de descarga de gás 11. Quando o agente oxidante é consumido (pela reação com o silício fundido e a escória ou pela vaporização) e a migração do boro para a escória está quase completa, a escória e o agente oxidante restante no silício fundido são descarregados do cadinho inclinando o cadinho usando um dispositivo de inclinação de cadinho 12 para dentro de um receptor de escória residual 9. A seguir o cadinho é ajustado para a posição inicial e, se necessário, escória e agente oxidante são novamente alimentados sobre o silício fundido 4 e o processo de purificação é repetido.

- 10 Agentes oxidantes: quanto aos agentes oxidantes, quaisquer agentes oxidantes podem ser usados contanto que eles satisfaçam as condições da capacidade oxidante, pureza, facilidade de manipulação e preço. De preferência, entretanto, o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: car-
- 15 bonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, hidrato de carbonato de metal alcalino-terroso ou hidróxido de metal alcalino-terroso. Existem várias razões porque esses materiais são preferidos. Primeiro, eles têm uma grande capacidade oxidante. Segundo, eles contribuem muito pouco para a
- 20 contaminação do silício pela dissolução no silício. Terceiro, eles possuem a propriedade de formação estável da escória com um baixo ponto de ebulição e baixa viscosidade pela reação com a escória, o que pode tornar fácil manipulá-los com relação à descarga e tratamento do resíduo. Mais preferivelmente, o agente oxidante deve incluir pelo menos um dos materiais seguintes:
- 25 lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio ou bário como um elemento de metal alcalino ou elemento de metal alcalino-terroso. Compostos desses elementos têm uma maior capacidade de oxidar o boro por massa unitária do que esse dos compostos de peso molecular mais alto. Esses compostos são também facilmente obtidos, de um preço razoável e seguros e estáveis no
- 30 uso. Ainda preferivelmente, o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódico,

carbonato de hidrogênio potássico, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidratos de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio ou hidrato de cálcio. Existem várias razões porque esses materiais são mais preferidos. Primeiro, esses materiais têm a capacidade de formar uma película de SiO_2 na superfície do silício fundido, o que inibe o contato entre o silício fundido e a escória, e esses materiais formam a escória e são removidos com a escória. Segundo, esses materiais são bens produzidos em massa e produtos de alta pureza são obtidos com certeza. Terceiro, particularmente com relação ao uso do carbonato de sódio ou hidróxido de sódio, o boro na escória pode ser alterado para um "material de baixo ponto de ebulição". Esse material de baixo ponto de ebulição inclui compostos que compreendem boro e oxigênio e/ou boro, oxigênio e sódio e é caracterizado por ser facilmente vaporizado e removido da escória. Os presentes inventores são os primeiros a descobrir o fenômeno de formação de um "material de baixo ponto de ebulição" e a remoção pela vaporização da escória. Os metais alcalino-terroso mencionados incluem berílio e magnésio.

Escória: quanto à escória, SiO_2 tal como areia de sílica de alta pureza com uma baixa possibilidade de contaminar o silício ou Al_2O_3 tal como alumina de alta dureza são materiais de base preferidos. Como descrito posteriormente, desde que é preferível operar a purificação em uma temperatura próxima do ponto de ebulição do silício, também é desejável diminuir o ponto de ebulição e a viscosidade da escória adicionando aditivos nas matérias-primas da escória. Como um exemplo de um tal aditivo, um agente oxidante tal como carbonato de sódio capaz de remover o boro pela vaporização mudando o boro para um material de baixo ponto de ebulição, pode ser provido com a escória com alta funcionalidade. Ou, também é possível adicionar aditivos diferentes dos agentes oxidantes, tais aditivos sendo CaO , que tornam mais moderada a taxa de reação do processo de purificação. Apesar disso, é inevitável que uma parte do agente oxidante reaja com a escória e alguns componentes do agente oxidante migrarão para a escória. Quanto à escória, vidro de soda de alta pureza comercialmente disponível pode ser usado depois de ser moído e aquecido. Quanto à temperatura da

escória, ela é preferivelmente 2000°C ou menor em vista do desejo de impedir a contaminação do silício e/ou uma taxa de reação excessiva.

Escória, operação de alimentação do agente oxidante: a escória pode ser alimentada para o silício fundido depois que as matérias-primas da escória são misturadas e aquecidas para formar a escória fundida ou a escória no estado vítreo antecipadamente. No caso do uso de um agente oxidante como um aditivo para a escória, é preferível evitar alimentar cada uma das matérias-primas de escória separadamente sobre o silício fundido e a seguir formar a escória no silício fundido. A razão é como segue: no caso da alimentação da escória preparada antecipadamente para o silício fundido como mostrado na FIG. 2a, a quantidade do agente oxidante como um aditivo pode ser a quantidade exigida mínima. Durante o processo de purificação, a maior parte do agente oxidante alimentado separadamente da escória pode ser utilizada para oxidar o boro no silício fundido pelo contato com o silício. Isso é devido ao fato de que a reação entre a escória e o agente oxidante é preferivelmente lenta. Por outro lado, no caso de alimentação de cada uma das matérias-primas de escória separadamente sobre o silício fundido e a seguir formação da escória no silício fundido como mostrado na FIG. 2b, o agente oxidante é utilizado para ambas a reação de oxidação com boro e a reação de formação da escória. Particularmente em um estágio anterior depois de alimentar o agente oxidante, a maior parte do agente oxidante é consumida para a reação de formação da escória. Isso pode ter a causa que o boro no silício migra para a escória antes de ser oxidado. Como um resultado, a razão do óxido de boro (vaporizável) na escória se torna lenta, o que leva a uma baixa razão de divisão do boro. No caso onde um agente oxidante não é adicionado na escória como um aditivo (por exemplo, CaO é adicionado como um aditivo), não existem problemas associados com a alimentação de cada uma das matérias-primas de escória separadamente sobre o silício fundido para formar a escória no silício fundido, e a seguir alimentação de um agente oxidante separadamente.

Quanto ao agente oxidante, carbonato de sódio ou similar, um material granular comercialmente disponível, pode ser usado sem proble-

mas. Quanto ao tamanho do grão, ele preferivelmente varia de 1 mm a 50 mm em vista da reatividade e operacionabilidade de alimentação. Se uma reação forte pode ser permitida, é possível aumentar a taxa de reação pela alimentação do agente oxidante fundido diretamente no silício fundido depois de aquecer o agente oxidante antecipadamente para uma temperatura ligeiramente mais alta do que o ponto de ebulição. Deve ser observado, entretanto, que o agente oxidante é preferivelmente alimentado em uma temperatura sob sua temperatura de decomposição uma vez que uma maior parte dos carbonatos alcalinos é decomposta/vaporizada em uma temperatura maior do que 1000°C.

Quanto à relação de posição entre a escória alimentada e o agente oxidante alimentado no silício fundido, é preferível colocar o agente oxidante diretamente sobre o silício fundido. Uma vez que o boro no silício fundido pode ser principalmente oxidado pelo contato direto com o agente oxidante, a área de contato entre o silício fundido e o agente oxidante é preferivelmente tão grande quanto possível. A ampliação da área de contato pela agitação do silício fundido pode aumentar a taxa de oxidação do boro. Foi verificado pelos presentes inventores que o boro no silício fundido é principalmente oxidado pelo contato direto com o agente oxidante e a seguir imediatamente absorvido na escória como óxido de boro. Isso provê uma alta taxa de divisão do boro. Se a diminuição da taxa de reação é necessária porque a taxa de reação é muito rápida para a operação, não é necessário colocar o agente oxidante sob a escória. Preferivelmente, o agente oxidante pode ser alimentado de modo a ser misturado com a escória (como mostrado na FIG. 3a e FIG. 3b) ou colocado na escória (como mostrado na FIG. 3c).

É difícil alimentar ambos, a escória e o agente oxidante, exatamente ao mesmo tempo sem preparar a mistura antecipadamente. A escória e o agente oxidante sendo alimentados juntos significa na prática que a escória e o agente oxidante são alimentados dentro de um curto intervalo de tempo um do outro. A alimentação em um curto tempo de intervalo significa, por exemplo, que a escória é alimentada antes que a maior parte do agente

oxidante seja consumida (por causa da reação com o silício fundido e/ou decomposição/vaporização sob alta temperatura). Mais especificamente, por exemplo, não existe problema se a alimentação da escória inicia dentro de 20 minutos depois que o agente oxidante de dezenas de kg é inicialmente alimentado.

Outras condições de operação: quanto ao cadinho a ser usado, a estabilidade contra o silício fundido e os agentes oxidantes é desejada. Por exemplo, grafita e/ou alumina podem ser usadas. Um cadinho do qual o material primário é SiO_2 pode ser usado de modo a tirar vantagem da purificação do material do cadinho como uma parte da matéria-prima para a escória.

Quanto à temperatura de operação, uma operação em alta temperatura é preferivelmente evitada tanto quanto possível em vista da durabilidade e contaminação do revestimento refratário. A temperatura do silício fundido fica preferivelmente entre o ponto de ebulição do silício e 2000°C . A temperatura do silício obviamente tem que ficar na temperatura do ponto de ebulição do silício ou mais alta.

Quanto à atmosfera de operação, uma atmosfera de redução tal como gás de hidrogênio é preferivelmente evitada de modo a não inibir a oxidação do boro no silício fundido. No caso onde grafita é usada como o cadinho e/ou o revestimento refratário, uma atmosfera oxidante tal como o ar é preferivelmente evitada de modo a evitar a deterioração do cadinho e/ou do revestimento refratário pela oxidação. Portanto, uma atmosfera de gás inerte tal como uma atmosfera de gás argônio é preferida. Quanto à pressão ambiente, pressão atmosférica é desejável em termos de instalações econômicas. Entretanto, a menos que exista uma baixa pressão tal como $10,2 \text{ kgf/m}^2$ (100Pa) ou menos, não existem limitações especiais. Em uma tal baixa pressão, a reação entre o silício fundido e o SiO_2 na escória gera uma grande quantidade de gás SiO , que leva a um rendimento percentual muito baixo do silício.

30 Exemplos

Exemplo 1

A purificação do silício é executada usando um forno de purifica-

ção como mostrado na FIG. 1. 50 kg de grãos de silício metálico tendo uma concentração de boro de 12 ppm por massas e diâmetro médio de 5 mm são acomodados no cadinho de grafita tendo um diâmetro de 500 mm colocado no forno de purificação. O cadinho é aquecido para 1500°C em uma atmosfera de argônio e silício fundido é mantido. Em um segundo forno de aquecimento, uma mistura de 20 kg de areia de sílica de alta pureza, da qual a concentração de boro é 1,5 ppm por massas e da qual o diâmetro médio é 10 mm, e 5 kg de carbonato de sódio em pó (Na_2CO_3), do qual a concentração de boro é 0,3 ppm por massas, é acomodada em um cadinho de grafita e aquecida para e mantida a 1600°C para formar uma escória. A seguir, 15 kg de carbonato de sódio em pó (Na_2CO_3) do qual a concentração do boro é 0,3 ppm por massas são alimentados sobre o silício fundido no forno de purificação através de um tubo de alimentação do agente oxidante, e a escória preparada no segundo forno de aquecimento é transportada junto com o cadinho para o forno de purificação e o cadinho é inclinado para alimentar a escória sobre o silício fundido através de um tubo de alimentação de escória. O tempo da alimentação do agente oxidante para a alimentação da escória é cerca de 5 minutos. Depois de terminar a alimentação da escória, a temperatura do silício fundido é mantida em 1500°C e a purificação é executada por 30 minutos. Depois de terminar a purificação, o cadinho é inclinado para descarregar a escória e o agente oxidante restante em um receptor de escória residual e o silício fundido é amostrado. A amostragem é feita como segue. Uma extremidade de um tubo de alumina de alta pureza, que é aquecida para uma temperatura maior do que o ponto de ebulição do silício, é mergulhada no silício fundido, e o silício fundido é sugado através do tubo. O silício solidificado formado pela extinção em uma porção não aquecida do tubo é transportado para fora do forno e o silício solidificado é separado do tubo de alumina como uma amostra a ser analisada. O peso da amostra é cerca de 100 g. O método da análise de componente da amostra é a análise do plasma indutivamente acoplado (ICP), um método que é amplamente usado na indústria. A seguir, o agente oxidante e a escória são alimentados novamente sobre o silício fundido para repetir a purificação. Um total de puri-

ficações é executado dessa maneira. A concentração do boro da amostra finalmente obtida é 0,09 ppm por massas, o que satisfaz as exigências de concentração de boro do silício planejado para baterias solares. A taxa de divisão média do boro resultante das amostras de silício e das amostras de escória, que são amostradas em cada operação de purificação, é cerca de 7.

Exemplo 2

Nesse exemplo, hidróxido de sódio é usado como um agente oxidante. Todos os outros materiais e métodos são os mesmos como no exemplo 1. A concentração do boro da amostra finalmente obtida é 0,08 ppm por massas, o que satisfaz as exigências de concentração do boro do silício planejado para baterias solares.

Exemplo 3

Nesse exemplo, $MgCO_3$ é usado como um agente oxidante. Todos os outros materiais e métodos são os mesmos como no exemplo 1. A concentração de boro da amostra finalmente obtida é 0,2 ppm por massas, o que satisfaz as exigências de concentração do boro do silício planejado para baterias solares.

Lista de Símbolos Numéricos Adicionais

- 1: Forno de Purificação
- 20 2: Cadinho
- 3: Aquecedor
- 4: Silício Fundido
- 5: Agente Oxidante
- 6: Escória
- 25 7: Tubo de Alimentação do Agente Oxidante
- 8: Tubo de Alimentação da Escória
- 9: Receptor da Escória Residual
- 10: Linha de Alimentação do Gás
- 11: Linha de Descarga do Gás
- 30 12: Dispositivo de Inclinação do Cadinho
- 13: Matéria-prima de Escória
- 14: Escória Formada no Silício Fundido

Todas as patentes citadas, publicações, pedidos co-pendentes e pedidos provisórios citados nesse pedido são aqui incorporados por referência.

- 5 A invenção sendo assim descrita, será óbvio que a mesma pode ser variada em muitas formas. Tais variações não devem ser consideradas como um afastamento do espírito e do escopo da presente invenção, e todas tais modificações como seriam óbvias para alguém versado na técnica são planejadas para serem incluídas dentro do escopo das reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de silício de alta pureza pela migração das impurezas no silício fundido para a escória compreendendo:

5 alimentar um agente oxidante para o silício fundido junto com a escória, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, hidrato de carbonato de metal alcalino-terroso e hidróxido de metal alcalino-terroso.

10 2. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o agente oxidante é alimentado para o silício fundido de modo a contatar diretamente o silício fundido.

3. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o elemento de metal alcalino ou metal alcalino-terroso inclui pelo menos um elemento
15 selecionado do grupo consistindo em lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio e bário.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, em que o elemento de metal alcalino ou metal alcalino-terroso inclui pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio
20 e bário.

5. Método para a produção de silício de alta pureza pela migração das impurezas no silício fundido para a escória compreendendo:

25 alimentar um agente oxidante para o silício fundido junto com a escória, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódico, carbonato de hidrogênio potássico, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidratos de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio e hidrato de cálcio.

30 6. Método de acordo com a reivindicação 5, em que o agente oxidante é alimentado para o silício fundido de modo a contatar diretamente o silício fundido.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, em que o dito agente oxidante é alimentado sobre o dito silício fundido e a dita escória é a seguir alimentada sobre o dito agente oxidante.

- 5 8. Método de acordo com a reivindicação 5, em que o dito agente oxidante é alimentado sobre o dito silício fundido e a dita escória é a seguir alimentada sobre o dito agente oxidante.

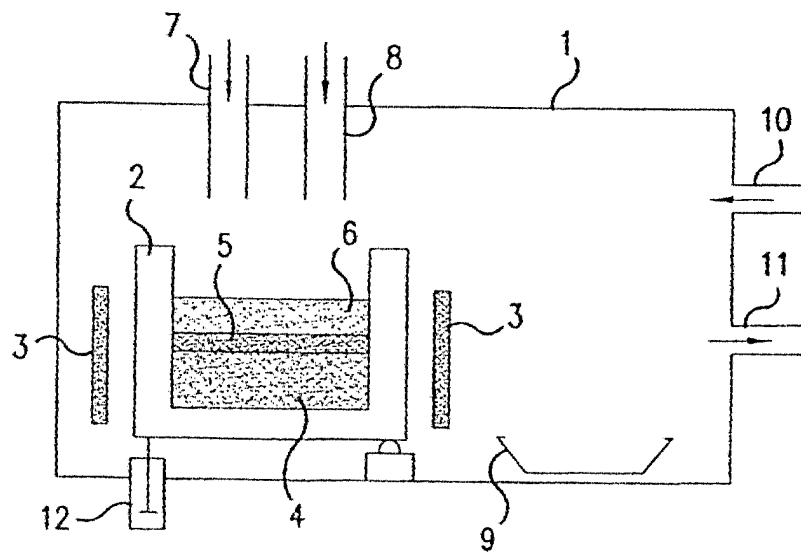


FIG.1

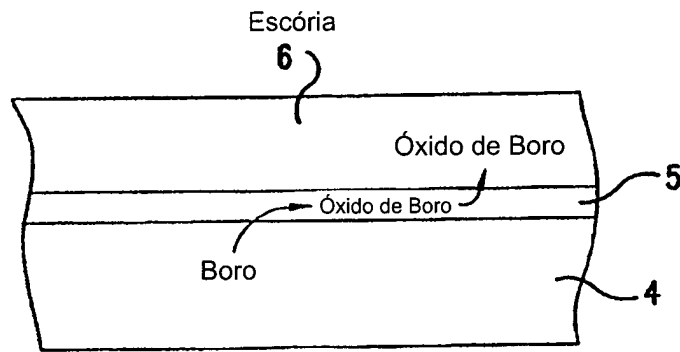


FIG.2A

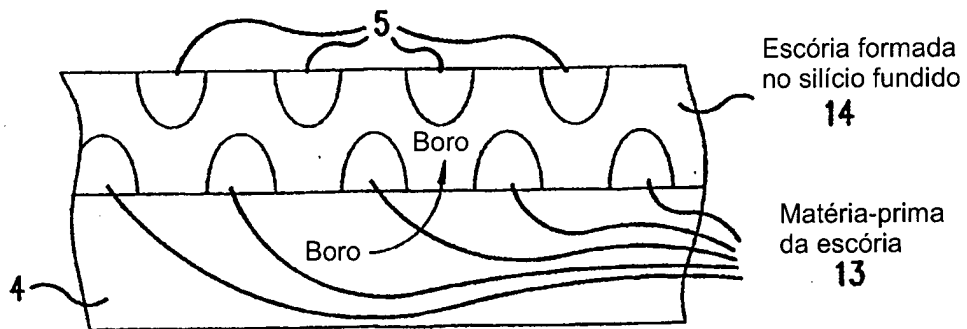


FIG.2B

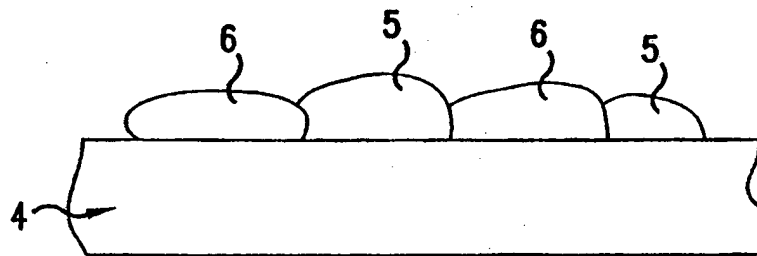


FIG. 3A

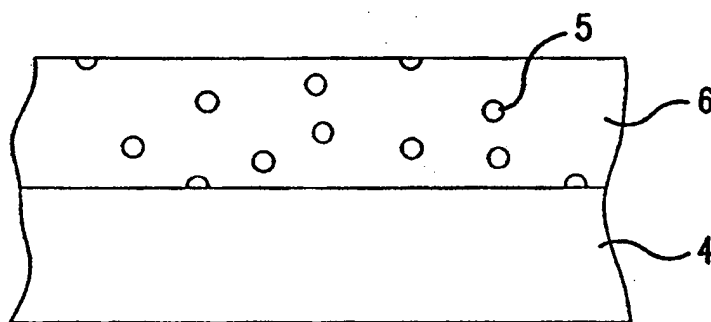


FIG. 3B

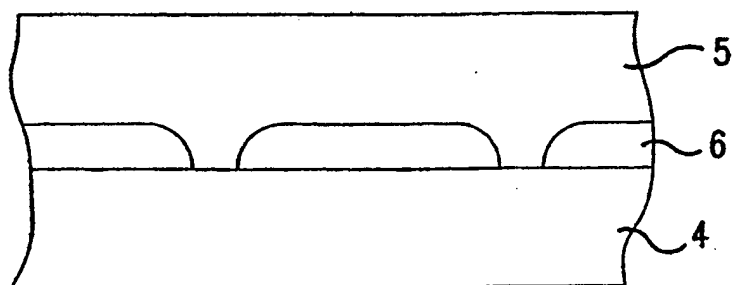


FIG. 3C

RESUMO

Patente de Invenção: "MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA".

A presente invenção refere-se a um método para a produção de uma grande quantidade de silício de alta pureza econômico útil em uma bateria solar. É descrito um método para a produção do silício de alta pureza pela migração de impurezas no silício fundido para a escória incluindo a etapa de alimentar um agente oxidante para o silício fundido junto com a escória, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos seguintes materiais: carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino-terroso, hidrato de carbonato de metal alcalino-terroso ou hidróxido de metal alcalino-terroso.