



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **330157**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.

C01B 33/021 (2006.01)

C01B 33/037 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20003316	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1998.12.25 PCT/JP1998/05968
(22)	Inng.dag	2000.06.23	(85)	Videreføringsdag	2000.06.23
(24)	Løpedag	1998.12.25	(30)	Prioritet	1997.12.25, JP, 357656/97 1998.03.24, JP, 76121/98
(41)	Alm.tilgj	2000.08.14			
(45)	Meddelt	2011.02.28			
(73)	Innehaver	Nippon Steel Corp, 6-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, JP- TOKYO, Japan			
(72)	Oppfinner	Jiro Kondo, c/o Nippon Steel Corp, Technical Development Bureau, 20-1 Shintomi, JP-293-8511 FUTTSU CITY, CHIBA, Japan Haruo Shimada, Futtsu City, Chiba, Japan Shinji Tokumaru, Futtsu City, Chiba, Japan Ryuji Watanabe, Futtsu City, Chiba, Japan Atsushi Nogami, Futtsu City, Chiba, Japan Akihito Kiyose, Kimitsu City, Chiba, Japan			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, Norge			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte og apparatur for fremstilling av silisium av høy renhet			
(56)	Anførte publikasjoner	US A 3010797 (R.S.Aries) 1961-11-28 (hele dokumentet) , US A 3660298 (Union carbide Corporation) 1972-05-02) (spalte 3, linje 7-14) , JP A 59008613 (HORI FUMIO) 1984-01-17 (sammendrag; figur 2)			
(57)	Sammendrag				

Det er mulig å fremstille Si av høy renhet ved å oppvarme fast SiO ved en temperatur på minst 1000°C og lavere enn 1730°C, for en disproporsjoneringsreaksjon hvori SiO faststoffet dekomponeres til flytende eller fast Si og fast SiO₂, og det fremstilte Si separeres fra SiO₂ og/eller SiO. SiO faststoffet kan oppnås ved en fremgangsmåte hvorved en utgangsblanding av karbon C, silisium Si eller ferrosilisium, eller en kombinasjon derav med SiO₂ oppvarmes for å generere SiO gass-holdig gass, og den SiO holdige gassen avkjøles for å fremstille SiO faststoff.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremstillingsprosess og apparatur for økonomisk og effektiv fremstilling av silisium av høy renhet, for eksempel Si i en renhet på 99,999% eller høyere. Si av slik renhet kan anvendes som Si for solcelle batterier.

Størknende rensing kan nevnes som en generell fremgangsmåte for metallrensing. I tilfelle Si avkjøles varmsmeltet Si til størkning hvorunder forurensningselementer forskjellige fra Si konsentreres og kondenseres i den sist størknende delen, og denne delen fjernes for å oppnå det rensede Si. Denne fremgangsmåten er basert på det faktum at de fleste forurensningselementer har en liten segregeringskoeffisient for Si, men siden segregeringskoeffisienten for bor eller fosfor er nær 1 er disse derfor vanskelige å fjerne ved denne prosessen; i praksis er det derfor vanskelig å oppnå en renhet på 99,999% eller høyere fra Si med en renhet på ca. 99% som lett oppnås ved størknende rensing alene.

En vanlig fremstillingsprosess for silisium av høy renhet er en fremgangsmåte som er omfattende anvendt innen industrien, kjent som Siemens prosessen, hvorved Si av høy renhet oppnås ved å anvende klorider av Si; imidlertid er den hovedsakelig egnet for halvleder-relaterte formål, og selv om renheten som oppnås er over 99,99999%, hvilket er langt bedre enn de 99,999% påkrevet for solcelle batteri Si, gjør fremstillingskostnaden den uegnet for fremstilling av solcelle batterier.

Et eksempel på et forsøk på enklere fremstilling av Si med en renhet som kan anvendes i solcelle batterier er fremgangsmåten beskrevet i Japansk ugransket patent publikasjon SHO nr. 63-797 17, hvorved Si og gass emitteres fra silikastein og metallisk silisium og gassen reduseres ved hjelp av karbon holdt ved 1600 til 2400°C. En annen prosess funnet i US patent nr. 875 285 reduserer også SiO med karbon, men ingen av disse prosessene vedrører rensing og ingen prosess er beskrevet for å oppnå Si av høy renhet. Reduksjon ved hjelp av karbon etterlater generelt karbonrest i det resulterende Si, siden karbon er et faststoff, og det er derfor vanskelig å oppnå Si av høy renhet.

Som en fremgangsmåte for å overvinne dette problemet er det ansett at reduksjon av SiO med en gass så som hydrogen av høy renhet kunne minimalisere inneslutningen av forurensninger fra det reduserende middelet.

Under smeltepunktet for SiO ved ca. 1730°C kan SiO bare anta formen av et faststoff eller en gass med et trykk under metningsstandtrykket, og generelt forløper reaksjonen med et reduksjonsmiddel for reduksjon av faststoff eller damp SiO for å oppnå Si ikke meget lett. Den følgende fremgangsmåten er foreslått som en løsning.

Japansk ugransket patent publikasjon SHO nr. 62-123 009 beskriver en fremgangsmåte hvori silisiumtetraklorid, triklorsilan, silan og et silisiumalkoholat, varmedekomponeres eller flammevarmedekomponeres for å fremstille et aggregat av fine partikler av silisiummonoksid og/eller silisiumdioksid, og aggregatet av fine partikler reduseres i en reduserende atmosfære ved 200°C eller høyere for å fremstille silisium. Størrelsen av de fine partiklene som danner aggregatet av fine partikler er gitt som 10-100 nm, men siden slike fine partikler er meget reaktive ble de antatt å være utsatt for reduksjon. Høy renhets silisiumtetraklorid, triklorsilan, silan og silisiumalkoholatprodukter fremstilles industrielt og de resulterende SiO finpartikkel-aggregatene ventes å være av høy renhet, slik at reduksjon derav gir Si av høy renhet. Imidlertid er silisiumtetraklorid, triklorsilan, silan og silisiumalkoholat kostbare, og derfor er det resulterende endelige Si også kostbart.

Et problem som er vanlig ved reduksjonsprosesser opptrer når forurensningen i SiO blir konsentrert i det fremstilte Si. Si oppnådd ved reduksjon av SiO er under 64 vekt% av SiO, og siden forurensningene i SiO ikke fjernes ved høytemperatur reduserende atmosfærer, blir forurensningene konsentrert i Si, som er under 64 vekt% av SiO, slik at det resulterende Si har lavere renhet enn det opprinnelige SiO.

I US patent nr. 3 010 797 er det beskrevet en fremgangsmåte hvori silisium og silisiumoksid omsettes for å omsette SiO damp som reduseres ved hjelp av hydrogen, og spesielt en fremgangsmåte hvori det reduseres ved hjelp av hydrogen som har permeert gjennom palladium eller lignende, eller en fremgangsmåte hvori det reduseres ved hjelp av hydrogen i samtidig nærvær av platina. Denne prosessen anvender SiO oppnådd ved omsetning av

silisium og silisiumoksid, og både silisium- og silisiumoksid utgangsmaterialene er billige og lett tilgjengelige slik at det ikke foreligger noe problem med kostnader for utgangsmaterialer. Imidlertid må følgende problemer tas hensyn til.

5 Det første problemet i US patent nr. 3 010 797 er at en stor mengde hydrogen er nødvendig for hydrogenreduksjon av SiO dampen oppnådd fra silisium og silisiumoksid. Mens 90,5% av den samlede mengden av Si inneholdt i SiO ble oppnådd i henhold til eksempel 1 av US patent nr. 3 010 797 var hydrogenet påkrevet for dette 6 ganger den støkiometriske mengden. Når
10 palladium anvendes i eksempel 3 av US patent nr. 3 010 797 er hydrogen påkrevet ved 20 ganger den støkiometriske mengden for å oppnå 86,5% av det samlede Si i SiO. Siden 1 mol Si er ca. 28g og 1 mol er ca. 22,4l ved romtemperatur/1 atmosfære, ville det, selv om 100% av Si i SiO ble oppnådd, kreve 134-440l hydrogen for å oppnå ca. 28g Si ved reaksjonen i dette eksempel. Dette er også klart fra krav 1 av US patent nr. 3 010 797, hvor det er
15 angitt at et overskudd av hydrogen utover den støkiometriske mengden er nødvendig for reduksjon. Dette kan ventes idet det meste av SiO er betydelig stabilt mot reduksjonsreaksjon, enten det er i gassformig eller fast form. Bortsett fra de spesielt syntetiserte aggregatene av SiO finpartikler som beskrevet i Japansk ugransket patent publikasjon SHO nr. 62-123 009 omtalt ovenfor, er
20 det meste SiO stabilt og krever et overskudd av hydrogen for reduksjon ved hjelp av hydrogen for fremstilling av Si. Fra et industrielt synspunkt gjør en fremgangsmåte som krever noen få hundre liter hydrogen for å oppnå 28g Si det vanskelig å oppnå billig fremstilling av Si, og følgelig er forbedring ønsket i forbindelse med dette trekket.

25 Det andre problemet i US patent nr. 3 010 797 er at palladium eller platina anvendes for hydrogenreduksjon av SiO, som angitt i krav 1 og gjennom beskrivelsen. Anvendelse av disse edelmetallene nødvendiggjør en dyrere reaksjonsapparat, mens det er umulig å utelukke faren for kontaminering ved disse edelmetallene av det resulterende Si.
30

Som beskrevet ovenfor er det med fremgangsmåter for å oppnå Si ved reduksjon av SiO vanskelig å oppnå Si av høy renhet på grunn av inneslutningen av fast karbon når karbon anvendes som det reduserende middelet. Når

videre en reduserende gass anvendes som det reduserende middelet forløper reduksjonen langsomt og et overskudd av reduserende gass er nødvendig. Et annet problem er at den påkrevde anvendelsen av spesielt kostbart SiO, så som aggregater av fine partikler. Videre er det problemet som er felles for red-
 5 uksjonsprosesser at forurensningene inneholdt i SiO konsentreres i det resulterende Si, slik at det resulterende Si har en lavere renhet enn det opprinnelige SiO.

Som et annet funn innen kjent teknikk som bør nevnes lærer US patent nr. 3 660 298 at SiO damp forårsaker disproporsjoneringsreaksjoen:

10 $2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$, ved ca. 1800°C . Ifølge foreliggende oppfinnelse tilveiebringes det, som forklart nedenfor, en fremgangsmåte hvorved SiO₂ faststoff produseres med Si, og forurensninger konsentreres i SiO₂ faststoffet for å øke renheten av det fremstilte Si. Imidlertid er SiO₂ biproduktet ved 1800°C flytende, og forurensninger vil ikke konsentrere i flytende SiO₂, slik at
 15 renheten av det fremstilte Si ikke kan økes. Ved fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er det mulig å redusere boret, osv. som ikke kan fjernes ved den tidligere nevnte størknende rensingen, og dette er meget nyttig.

Mens foreliggende oppfinnelse tillater høyere rensing selv i fremgangsmåten for å oppnå Si fra SiO faststoff blir videre, som nettopp omtalt, fremstil-
 20 lingen av høy renhets SiO fremmet når SiO i det foregående trinnet er av så høy renhet som mulig. Imidlertid er fremstillingen av SiO av høy renhet ikke enkelt, ettersom de konvensjonelle SiO-fremstillingsprosessene er forbundet med de følgende problemene.

I US patent nr. 3 010 797 er fremgangsmåten for høy rensing en
 25 prosess hvori det høyere damptrykket av SiO sammenlignet med de fleste andre forurensninger, anvendes for konsentrasjon av SiO. I realiteten eksisterer det imidlertid forurensninger med et høyere damptrykk enn SiO, og disse forurensningene er umulige å fjerne. For eksempel er fosfor en forurensning som fjernes omhyggelig, men fosfor og fosforoksider har et damptrykk som er
 30 det samme som eller høyere enn det for SiO, og det foregår absolutt ingen fjernelse perfekt ved fremgangsmåten beskrevet i US patent nr. 3 010 797, hvorved forurensningskonsentrasjonen, isteden for å fjernes, øker. Selv om videre konsentrasjoner av forurensninger med et lavere damptrykk enn SiO

reduseres, fordamper de i en andel tilsvarende damptrykket slik at det er umulig å fullstendig eliminere dem fra SiO-faststoffet. Med andre ord blir forurensningene med lavt damptrykk generelt avsatt ved en høyere temperatur enn SiO, og fjernelse av disse høytemperatur avsetningene er ikke tatt hensyn til innen den kjente teknikken.

Med hensyn til disse problemene forbundet med høyrensing av SiO kan det samme sies for de vanlige SiO fremstillingsteknikkene som er beskrevet for øvrig, ved siden av US patent nr. 3 010 797. De er generelt fremstillingsprosesser hvori silisium og silisiumoksid omsettes ved høy temperatur under redusert trykk og den resulterende SiO dampen kondenseres til faststoff; disse anvender enkelt det høye damptrykket av SiO for høyrensing. Disse fremgangsmåtene omfatter prosessen hvorved silisium og silisiumoksid oppvarmes etter tørrmaling til fint pulver for å oppnå SiO, beskrevet i Japansk ugransket patent publikasjon SHO nr. 49-98807; prosessen som anvender bråkjøling ved adiabatisk ekspansjon av SiO damp, beskrevet i Japansk ugransket patent publikasjon SHO nr. 59-8613; og prosessene som anvender konsentrasjon i dampfasen, beskrevet i Japansk ugransket patent publikasjon SHO nr. 62-27318; nr. 63-103814 og nr. 63-103815; med hensyn til høyrensing svikter imidlertid alle disse prosessene med tanke på å tilveiebringe en prinsipiell forbedring over høyrenhets SiO fremstilling i den første halvdel av prosessen beskrevet i US patent nr. 3 010 797. Dvs. at de for rensing utelukkende anvender det høye damptrykket av SiO, og forurensninger med høyere damptrykk, så som fosfor og fosforoksider blir isteden konsentrert. Mens videre noen av forurensningene med lavt damptrykk fordamper, blir de fordampede forurensningene alle innbefattet i SiO-faststoffet.

Japansk ugransket patent publikasjon HEI nr. 5-171412 beskriver en fremgangsmåte hvorved SiO utvinnes på en utvinningsplate holdt ved 1000⁰C for å fremstille et "low-splash" SiO-avsetningsmateriale. Selv om Japansk ugransket patent publikasjon HEI nr. 5-171412 ikke behandler renheten, er det et problem ved at forurensningene som avsettes ved en temperatur høyere enn temperaturen av utvinningsplaten også avsettes med SiO-faststoffet, slik at disse forurensningene ikke kan fjernes. Tilsvarende beskriver Japansk gransket patent publikasjon SHO nr. 40-22050 en fremgangsmåte hvorved

SiO damp kondenseres i et dampavsetningsrør holdt ved 450-950°C for å lette stripping, men som ved tilfelle i Japansk ugransket patent publikasjon HEI nr. 5-171412, blir forurensningene som avsettes ved en temperatur høyere enn temperaturen av dampavsetningen også avsatt med SiO faststoffet og kan derfor ikke fjernes.

Som omtalt ovenfor har disse konvensjonelle fremgangsmåtene ikke tillatt fullstendig fjernelse av forurensninger så som fosfor og fosforoksider som har et høyt damptrykk og avsettes ved en lavere temperatur enn SiO faststoff, eller av forurensninger som har et relativt lavt standtrykk og avsettes ved en høyere temperatur enn SiO faststoff.

Det er et første formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av Si av høy renhet på økonomisk og effektiv måte, ved en fremgangsmåte som er forskjellig fra reduksjon fra billig fremstilt SiO faststoff, og en fremgangsmåte for å oppnå Si med høyere renhet enn SiO faststoff, ved høyrensing av Si under forløpet av fremstilling av Si fra SiO faststoff. Spesielt tillater dette et omfang av reduksjon av bor som har vært umulig å fjerne ved størknende rensing med vanlige metallrenseprosesser.

Det er et andre formål ved foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte for å oppnå høyrensing under forløpet av SiO faststoff, og spesielt å tilveiebringe en fremgangsmåte for å fjerne forurensninger med et høyt damptrykk så som fosfor og fosforoksider som ikke kan fjernes ved fremgangsmåtene ifølge tidligere kjent teknikk, og for å oppnå enda høyere rensing enn den tidligere kjente teknikken, selv for forurensninger med lavt damptrykk ved å anvende forskjellen i avsetningstemperaturene.

Oppfinnelsen oppnår disse fordelene ved å tilveiebringe

1) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori fast silisiummonoksid SiO oppvarmes ved en temperatur på minst 1000°C og under 1730°C, for en disproporsjoneringsreaksjon hvori det faste SiO dekomponeres til flytende eller fast silisium, Si, og fast silisiumdioksid SiO₂, og det fremstilte Si separeres fra SiO₂ og/eller SiO.

Følgende tilveiebringes også som foretrukne utførelsesformer av oppfinnelsen.

- 2) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori SiO faststoffet oppvarmes til en temperatur på minst smeltepunktet av Si og under 1730°C .
- 3) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori SiO faststoffet oppvarmes ved en temperatur på minst smeltepunktet for Si og under 1730°C og det fremstilte flytende Si separeres, i flytende form fra det faste SiO og/eller SiO₂.
- 4) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori det faste SiO holdes oppvarmet ved en temperatur på minst 1000°C og under smeltepunktet av Si, og deretter oppvarmes ved en temperatur på minst smeltepunktet av Si og under 1730°C .
- 5) En fremstillingsprosess for Si av høy renhet, hvori reaksjonen utføres under betingelser slik at, uttrykt ved de molare forholdet mellom Si og SiO₂ fremstilt ved disproporsjoneringsreaksjoner representert ved $1 : x$, x oppfyller ulikheten $1,5 \geq x \geq 0,5$.
- 6) en fremstillingsprosess hvor Si av høy renhet, hvori reaksjonssystemet er i det vesentlige lukket under disproporsjoneringsreaksjonen slik at frisk atmosfæregass ikke tilsettes til reaksjonssystemet, for å forhindre fordampning av det faste SiO.
- 7) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori strømningsraten for atmosfæregassen tilført til reaksjonssystemet under disproporsjoneringsreaksjonen kontrolleres for å realisere det nevnte molare forholdet mellom Si og SiO₂ på og $1 : x$ ($1,5 \geq x \geq 0,5$).
- 8) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori atmosfæregassen tilført til reaksjonssystemet omfatter en oksiderende gass, og strømningshastigheten av den oksiderende gassen kontrolleres slik at det molare forholdet mellom Si og SiO₂ på $1 : x$ tilfredsstiller ulikheten $1,5 \geq x \geq 1,0$.
- 9) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori atmosfæregassen tilført til reaksjonssystemet omfatter en reduserende gass, og strømningshastigheten av den reduserende gassen kontrolleres slik at det molare forholdet mellom Si og SiO₂ på $1 : x$ tilfredsstiller ulikheten $1,0 \geq x \geq 0,5$.
- 10) en produksjonsprosess for Si av høy renhet hvori det faste SiO er i form av partikler med mindre partikkelstørrelse på $1\mu\text{m} - 5\text{ mm}$.

11) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori forurensningskonsentrasjonen av det fremstilte Si ikke er mer enn 1/10 av forurensningskonsentrasjonen av det faste SiO.

12) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori forurensningskonsentrasjonen av fosfor og bor i det fremstilte Si er lavere enn forurensningskonsentrasjonene av fosfor og bor i det faste SiO.

13) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori Si som oppnås underkastes ytterligere høyrensing ved hjelp av en størknende renseprosess.

14) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet, hvori SiO faststoffet oppnås ved en fremgangsmåte hvorved en utgangsblanding av karbon C, silisium Si eller ferrosilisium, eller en kombinasjon derav, med SiO₂, oppvarmes for å generere SiO gass-inneholdende gass, og den SiO-inneholdende gassen avkjøles for å fremstille fast SiO.

15) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori under avkjøling av den SiO-holdige gassen, i en første sone av en første temperatur som er ved eller over avsetningstemperaturen for fast Si, de faste forurensningene som kondenserer og avsettes ved den første temperaturen først fjernes, fast SiO avsettes deretter i en andre sone av en andre temperatur som er innenfor området for ikke høyere enn avsetningstemperaturen for fast SiO og minst 300°C, og SiO avsatt i den andre sonen anvendes som det faste SiO utgangsmateriale for disproporsjoneringsreaksjonen.

16) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori avkjølingen av den SiO-holdige gassen utføres ved å innføre den SiO-holdige gassen ved høytemperaturløsløst av en reaksjonsapparat med en temperaturgradient fra høy temperatur til lav temperatur, og transportering av denne til lavtemperaturløsløst derav.

17) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori mengden av forurensninger i det fremstilte faste SiO ikke er mer enn 1/1000 sammenlignet med mengden av forurensninger forskjellige fra karbon C, silisium Si eller ferrosilisium, eller kombinasjoner derav, og Si og O i SiO₂, i utgangsblandingen.

18) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori mengden av fosfor P i karbonet C, silisium Si eller ferrosilisium, eller kombinasjoner derav,

og mengden av fosfor i SiO_2 , i utgangsblandingen, begge er 1ppm eller lavere.

19) en fremstillingsprosess for Si av høy renhet hvori den SiO -holdige gassen raskt avkjøles for å fremstille det faste SiO i partikkelform.

5 20) en fremstillingsapparat for Si av høy renhet som omfatter en termisk reaksjonsdel som huser og oppvarmer utgangsmaterialene for å generere en SiO gass- inneholdende gass, en SiO - inneholdende gass avkjølingsseksjon som avkjøler den SiO gass- inneholdende gassen fremstilt i den termiske reaksjonsdelen for å kondensere og avsette SiO , og en termisk avsetningsdel som huser og oppvarmer SiO faststoffet fremstilt i den SiO gass- inneholdende gassavkjølingsseksjonen for på disproporsjonerende måte å dekomponere det til Si og SiO_2 .

21) fremstillingsapparat for Si av høy renhet, hvori den SiO gass- inneholdende gassavkjølingsseksjonen har en temperaturgradient.

15 22) fremstillingsapparat for Si av høy renhet hvori den SiO gass- inneholdende gassavkjølingsdelen har et SiO faststoffavsetningsområde hvor SiO avsettes fra den SiO gass- inneholdende gassen, og et forurensningsfjernelsesområde mellom den termiske reaksjonsdelen og det SiO faststoffavsettende området, hvor forurensninger som kondenserer og avsettes ved en temperatur over avsetningstemperaturen av SiO kondenseres og avsettes fra den SiO gass- inneholdende gassen og fjernes.

20 23) fremstillingsapparat for Si av høy renhet hvori den SiO gass- inneholdende gassavkjølingsdelen har en mekanisme som avkjøler den SiO gass- inneholdende gassen ved adiabatisk ekspansjon eller har en mekanisme som avkjøler den SiO gass- inneholdende gassen ved innføring av en avkjølede gass deri, hvorved SiO faststoff i pulverform avsettes fra den SiO gass- inneholdende gassen, og har også en pulverutvinningsinnretning som utvinnet det nevnte pulveriserte SiO faststoffet.

25 24) en fremstillingsapparat for Si av høy renhet, hvori den termiske dekomponeringsdelen har et ekstraksjonsutløp ved den nedre enden av en varmebehandlingsbeholder hvori SiO faststoffet oppvarmes, for å trekke ut det smeltede Si.

25) en fremstillingsapparat for Si av høy renhet, hvori den termiske dekomponeringsdelen har en SiO faststoff varmebehandlingsbeholder og et stort antall oppvarmingsseksjoner med uavhengig innstillbare oppvarmings-temperaturer, og har også en transportmekanisme som transporter SiO faststoffet mellom oppvarmingsseksjonene.

26) en fremstillingsapparat for Si av høy renhet, hvori varmebehandlingsbeholderen har et flertall av soner bis oppvarmingstemperaturer innstilles uavhengig ved flertallet av oppvarmingsseksjoner og har en mekanisme som transporterer SiO fra faststoffet mellom disse sonene.

27) en fremstillingsapparat for Si av høy renhet som har en mekanisme som transporterer varmebehandlingsbeholderen mellom det store antallet oppvarmingsseksjoner.

28) en fremstillingsapparat for Si av høy renhet, hvori et flertall av varmebehandlingsbeholdere anvendes, og det er tilveiebrakt en mekanisme som transporterer SiO faststoffet fra varmebehandlingsbeholderen anbrakt i en av flertallet av oppvarmingsseksjonen til varmebehandlingsbeholderen anbrakt i en annen oppvarmingsseksjon av flertallet av oppvarmingsseksjoner.

Figur 1 er en illustrasjon av prinsippet for oppfinnelsen, som viser en tilstand hvor C og SiO₂ av lav renhet omsettes, den fremstilte SiO- holdige gassen føres gjennom et temperaturgradert rør, og SiO faststoff av høy renhet separeres fra de andre forurensningene og avsettes i en lokalitet ved ca. 1000⁰C.

Figur 2 er en illustrasjon av en apparatur egnet for utførelse av oppfinnelsen.

Figur 3 er en illustrasjon av rask avkjøling av fremstilt SiO-holdig gass ved adiabatisk ekspansjon og utvinning av det pulveriserte SiO faststoffet.

Figur 4 er en illustrasjon av innføring av en kjølegass i fremstilt SiO-holdig gass og utvinning av det pulveriserte SiO faststoffet.

Figur 5 er en illustrasjon av separasjon og utvinning av Si av høy renhet i flytende form fra SiO faststoff.

Figur 6 er en illustrasjon av en tilstand hvor totrinns oppvarming av SiO faststoff utføres i et flertall av oppvarmingsapparaturer.

(Fremstilling av Si av høy renhet fra SiO faststoff)

Få forsøk har vært gjort på å anvende et SiO faststoff selv i kjemiske reaksjoner innen tidligere kjent teknikk. Siden imidlertid SiO gass består av SiO molekyler, og siden egenskapene av dette molekylet er velkjente og et-
hvert SiO faststoff vanligvis kan forgasses ved høy temperatur uten å passere gjennom en flytende fase, har det vært anvendt som et dampavsetningsmateriale.

Ifølge oppfinnelsen ble det imidlertid funnet at når SiO faststoff oppvarmes til høy temperatur som et faststoff uten forgassning, finner sted en disproporsjoneringsreaksjon, dvs. en reaksjon hvori SiO faststoffet dekomponerer til Si og SiO₂ faststoff, og det fremstilte Si kan separeres. Det ble også funnet at når andelene av SiO₂ faststoff produsert med hensyn til Si kontrolleres til en viss verdi konsentreres forurensningene i SiO faststoffet i SiO₂ faststoffet slik at det resulterende Si er av høyere renhet enn SiO. Dette skyldes at forurensningene i SiO generelt er av oksider, og oksider er mer stabile i SiO₂ faststoff enn i Si.

Som forklart ovenfor under bakgrunnen for oppfinnelsen vil i fremgangsmåten for å oppnå Si ved reduksjon av SiO, forurensningene i SiO konsentreres i produktet slik at det oppnådde Si er av lavere renhet enn det opprinnelige SiO. Dette er det nøyaktig motsatte resultatet i forhold til foreliggende oppfinnelse. Selv om SiO gass underkastes disproporsjoneringsreaksjon er det ingen effekt med øket renhet av det fremstilte Si. Som også vist ved US patent 3 660 298 skyldes dette at disproporsjoneringsreaksjonen av SiO gass finner sted ved ca. 1800⁰C, mens SiO₂ er flytende ved ca. 1730⁰C og høyere og forurensninger konsentreres ikke i flytende SiO₂. Det viktige punktet er å forårsake disproporsjoneringsreaksjon av SiO faststoffet for å fremstille en fastsatt mengde av SiO₂ faststoff med Si, slik at forurensningene konsentreres i SiO₂ faststoffet for å øke renheten av det fremstilte Si. Dette tillater en reduksjon i mengden av forurensninger, og spesielt en reduksjon i mengden av bor og lignende som har vært vanskelig å fjerne fra Si ved størkningsrensing som vanlig anvendt for metallrensing. Mens smeltepunktet av SiO₂ av høy renhet (cristobalite) er ca. 1730⁰C, varierer smeltepunktet likevel generelt

ettersom forurensningen konsentreres i SiO_2 . I dette tilfelle kan disproporsjonerings-reaksjonen utføres i et temperaturområde hvori SiO_2 er faststoff.

5 På den annen side var det før foreliggende oppfinnelse ikke kjent at disproporsjoneringsreaksjon av SiO faststoff lettes ved oppvarming av SiO faststoff ved høy temperatur under betingelser som undertrykker forgassning av SiO faststoff. I realiteten har det ikke vært noe tilfelle av varmebehandling av SiO faststoff for å fremme disproporsjoneringsreaksjon, under fremstilling av Si masser av en størrelse av størrelsesorden millimeter, eller med en
10 makro-størrelse på 10mm, og separering av dette for å oppnå massivt Si av denne størrelsen i seg selv.

Derimot er det i henhold til fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse mulig å oppnå Si masse med en størrelse av størrelsesorden millimeter eller med en makrostørrelse på 10mm, ved oppvarming av SiO faststoff
15 ved en temperatur på minst 1000°C og under 1730°C . Spesielt har det vært fullstendig ukjent for den tidligere teknikken at Si vokser, naturlig oppløses ut og separerer, ved over smeltepunktet på 1412°C , og siden denne kunnskapen tillater enkel separasjon av fremstilt Si er den meget nytting for industrien. SiO faststoff anvendes som et dampavsetningsmateriale som fordamper ved ca.
20 1250°C , og omfattende forskning har vært gjennomført vedrørende rask fordampning av SiO faststoff; imidlertid har varmebehandling av SiO faststoff ved høy temperatur, i det den undertrykker fordampningsgraden, ikke vært tatt i betraktning. Det har heller ikke vært kjent at Si oppnådd ved disproporsjoneringsreaksjon av SiO faststoff under spesifikke betingelser er av høyere renhet
25 enn det opprinnelige SiO faststoffet. Når forholdet mellom Si og SiO fremstilt er ved en spesiell andel har Si en høyere renhet enn SiO utgangsmateriale, og denne kjennskapen er meget nyttig for industrien.
(Disproporsjoneringsreaksjon av SiO faststoff)

Disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoff som her omtales er en
30 reaksjon hvor SiO faststoff som et homogent faststoff med et Si : O forhold på ca. 1 : 1 undergår en reaksjon inne i faststoffet, idet det separerer i to faser, Si og SiO_2 . Dette vil si at det er en reaksjon hvori det homogene faststoffet blir naturlig disproporsjonert på grunn av sin natur, og det er en meget spesiell re-

aksjon. De fleste metalloksider vil ved oppvarming ikke naturlig dekomponere til metallet og et høyvalens metalloksid. Selv om årsaken til disproporsjoneringsreaksjonen i SiO faststoff er ukjent starter disproporsjoneringsreaksjonen fra ca. 1000°C ved temperaturøkning. Elementfordeling i området på ca. 0,1 µm kan måles ved forskjellige elektronspektroskopiske analysemetoder, og analyse av mikroområdet av SiO faststoffet gir et Si : O forhold på 1 : 1. Når disproporsjoneringsreaksjon finner sted kommer imidlertid Si og SiO krystallkorn større enn få µm til syne, og elektronspektroskopisk analyse avslører at Si og SiO₂ områder er grovt sett like i arealandeler. Disse krystallkornene overskrider lett noen få dusin µm i størrelse, og ytterligere endring kan observeres fullt ut med et optisk mikroskop. Dvs. at SiO faststoffet kan sees i en homogen fase med et optisk mikroskop, men når disproporsjoneringsreaksjonen finner sted kan det observeres to faser av forskjellige lysheter tilsvarende Si og SiO₂. Når disse fasene holdes ved høy temperatur i et tidsrom når de en diameter på 1 mm eller større, og omkring Si smeltepunktet på 1412°C løses Si naturlig ut. Disproporsjoneringsreaksjonen atskiller seg fra en reduksjonsreaksjon ved at absolutt intet reduserende middel så som karbon, hydrogen, karbonmonoksid eller lignende er påkrevet, og Si kan fremstilles i en hvilken som helst atmosfære. Siden SiO₂ produseres i en ekvimolar mengde med Si i disproporsjoneringsreaksjonen vil det maksimale utbytte av Si oppnådd fra SiO faststoffet ikke overskride 32 vekt% av SiO faststoffet.

(SiO faststoff- utgangsmateriale)

SiO faststoffet referert til gjennom foreliggende beskrivelse består i det vesentlige av elementært Si og elementært O med Si atomene og O atomene i et forhold på ca. 1 : 1, og det er et i det vesentlige homogent stoff med hensyn til sammensetning og struktur. Nærmere bestemt kan elementfordelingen i område på ca. 0,1 µm måles ved analyse omfattende elektronspektroskopi, hvorved SiO faststoffet finnes å ha et Si : O forhold varierende fra 1 : 1 med ikke mer enn ca. 2-3%, ved analyse av hvilket som helst mikroområde. Med andre ord er SiO faststoffet referert til gjennom foreliggende beskrivelse et faststoff med et Si : O forhold på 1,00 : 1,03 til 1,03 : 1,00 for et

hvilket som helst mikroområde på $0,1\mu\text{m}$. Denne fremgangsmåten for beskrivelse av Si faststoffet anvendes fordi SiO faststoff eksisterer i en form som viser et amorf mønster, i en form med en sterk diffraksjonstopp som tilskrives en regulær krystallstruktur, og i forskjellige andre former, når det underkastes røntgendiffraksjonsmåling for eksempel, og derfor er strukturen av SiO faststoff ikke fullstendig bestemt. De termodynamiske data, osv. har derfor vært upålitelige, og dette antas å være en av grunnene til at SiO faststoff selv ikke har vært anvendt for kjemiske reaksjoner. Imidlertid består SiO gass av SiO molekyler og dets andeler er velkjente, og siden gass lett kan oppnås fra ethvert SiO faststoff ved høy temperatur uten å passere gjennom en flytende fase, har det vært anvendt som et dampavsetningsmateriale. Renheten av SiO faststoffet anvendt som utgangsmateriale for foreliggende oppfinnelse er naturligvis fortrinnsvis en så høy renhet som mulig. Oppfinnelsen kan utføres med SiO faststoff på 99,9% renhet eller høyere, men fortrinnsvis med en renhet på 99,99% eller høyere, og mer foretrukket med en renhet på 99,999% eller høyere. Årsakene til at SiO faststoff med en renhet på 99,9% eller høyere er foretrukket er at anvendelse av SiO faststoff med en lavere renhet og mer forurensninger ikke vil tillate tilstrekkelig konsentrasjon av forurensninger i SiO₂ faststoffet ved disproporsjoneringsreaksjonen, eller selv om den finner sted vil renheten av det fremstilte Si ikke være tilstrekkelig høy.

(Form av SiO faststoff)

Det er fordelaktig å velge fint pulver som formen av SiO faststoffet når varmebehandlingstemperaturen er høyere enn smeltepunktet for Si. Dette skyldes, som nevnt ovenfor, at smeltet Si fremstilt ved høy temperatur varmebehandling naturlig separerer fra SiO faststoffet og det faste SiO₂ biproduktet, men den separerte tilstanden er bedre når fint SiO faststoff anvendes, og viser tendens til å gi mer Si. Årsaken til dette er det faktum at smeltet Si har dårlig fuktbarhet for SiO faststoff og det faste SiO₂ biproduktet, og derfor gir et stort overflateareal av SiO faststoffet en kraftigere effekt og en mer separert tilstand. I dette tilfelle er SiO faststoffet fortrinnsvis i form av partikler (pulver) med en midlere partikkelstørrelse på $1\mu\text{m}$ til 5mm. En midlere partikkelstørrelse på $1\mu\text{m}$ eller større er foretrukket fordi overflaten av SiO faststoffet vanligvis oksideres til SiO₂, og når den midlere partikkelstørrelsen er mindre

enn $1\mu\text{m}$ inhiberer overflate SiO_2 disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoffet, og reduserer derved merkbart mengden av fremstilt Si . Siden imidlertid SiO faststoff lett forgasses når reaksjonsbeholderen er av gassirkuleringstype og varmebehandlingstemperaturen er høy bør formen av SiO faststoffet være partikler med et lite spesifikt overflateareal, og for eksempel må en størrelse på ca. $10\mu\text{m}$ til 100mm anvendes for å forhindre forgassing av SiO faststoffet. Følgelig kan formen av SiO faststoffet velges innenfor et heller vidt område, og strengt tatt bør det samlede valget treffes basert på reaksjonsbeholder, reaksjonstemperatur, reaksjonstid, osv.

(Undertrykkelse av forgassing av SiO faststoff)

For effektivt å fremme disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoff kan varmebehandlingen utføres ved høy temperatur mens fordampningsforgassing av SiO faststoffet holdes ved et absolutt minimum, og for dette formål er det ønskelig å forhindre den fordampede, forgassede SiO gassen fra å unnsnippe fra SiO faststoffet, og å fastsette trykket av SiO gassen rundt SiO faststoffet til metningsdamptrykket, for derved å undertrykke fordampning av SiO faststoff ved SiO gassmetningsdamptrykket.

Her er varmebehandlingstemperaturen ifølge oppfinnelsen under 1730°C , idet 1730°C er smeltepunktet for SiO slik at SiO ikke vil være flytende ved under 1730°C ; dette tillater bare nærvær av SiO faststoff og SiO gass. SiO faststoffet plasseres i en forseglbar beholder, og etter evakuering med en vakuumpumpe forsegles beholderen og hele beholderen oppvarmes til 1000 - 1730°C slik at bare SiO faststoff og SiO gass vil være til stede i beholderen.

Ved oppvarming til 1500°C vil for eksempel, siden metningsdamptrykket av SiO er noen få dusin Torr ved 1500°C , SiO faststoffet som forgasses være av en mengde tilsvarende høyst SiO gass av få dusin Torr, mens det gjenværende SiO faststoffet ikke forgasses. Dersom SiO faststoffet er tett-pakket i beholderen vil ved dette tidspunktet mengden tilsvarende SiO gass ved få dusin Torr i det vesentlige kunne ignoreres sammenlignet med SiO som fremdeles er faststoff. Siden densiteten av SiO gass ved over 1000°C bare er fra 1000 -del til $100\,000$ -del av densiteten av SiO faststoff, kan det gjenværende volumet av SiO gass reduseres til under 1% av SiO faststoffet ved enkel fylling av SiO faststoffet til 10% av beholdervolumet, mens dersom

SiO faststoffet er fylt til 50% av beholdervolumet kan det gjenværende volumet av SiO reduseres til under 0,1% av SiO faststoffet, og dersom SiO faststoffet fylles til 90% av beholdervolumet kan det gjenværende volumet av SiO gass reduseres til under 0,01% av SiO faststoffet; mengden av SiO gass kan derfor akseptabelt ignoreres.

Ved følgelig å anvende en forseglet beholder er det mulig å bevirke varmebehandling av SiO faststoffet som et faststoff med i det vesentlige ingen forgassning, slik at disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoffet kan fremmes. Selv om andre gasser er til stede med SiO faststoffet er situasjonen beskrevet som før i det vesentlige uendret, slik at disproporsjoneringsreaksjonen fremdeles er fremmet.
(I det vesentlige lukket system)

I en fremgangsmåte ved anvendelse av den tidligere lukkede beholderen er imidlertid SiO gassen bare til stede ved under få dusin Torr i høytemperatur reaksjonsbeholderen, men nærværet av andre gasser vil øke trykket ved høy temperatur. For anvendelse av en slik høytemperaturbeholder med redusert trykk eller trykkresistent beholder når det ytre er ved eller under atmosfæretrykk, er det vanligvis vanskelig å på en egnet måte velge materialet av beholderen. Dersom en annen gass enn SiO innføres i beholderen med SiO faststoffet og temperaturen heves under gradvis frigivelse av gassen fra en trykkjusterende ventil montert på beholderen for konstant å opprettholde tilnærmet atmosfæretrykk i beholderen, og beholderen forsegles når en ny temperatur er nådd, vil belastningen på høytemperaturbeholderen være tilnærmet totalt eliminert. Selv om gassen frigitt under temperaturøkningen også naturlig inneholder SiO gass resulterer andelen som er lekket ut i et lavere utbytte, som nevnt ovenfor, kan bare tilsetning av SiO faststoff til 10% av beholdervolumet redusere lekkasjen av SiO gass til under 1% av SiO faststoffet, idet tilsetning av SiO faststoff til 50% av beholdervolumet kan redusere utlekkende SiO gass til under 0,1% av SiO faststoffet, og i det tilsetning av SiO faststoffet til 90% av beholdervolumet kan redusere lekkasjen av SiO gass til under 0,01% av SiO faststoffet, slik at mengden kan ignoreres. Dersom en annen gass er til stede finner forgassing av SiO faststoffet sted

senere, i en mengde som i det vesentlige kan ignoreres med hensyn til det innledningsvis tilsatte SiO faststoffet, slik at det ikke utgjør noe problem.

Et "lukket system" i henhold til foreliggende oppfinnelse er et system som anvender den tidligere nevnte forseglede beholderen, eller et system med innretninger som tillater frigivelse av gass under temperaturøkning eller innstrømning av gass under temperaturreduksjon for å regulere trykket av den forseglede beholderen, så som en trykkjusterende ventil, et nålehull eller lignende.

(Gasstrømningssystem)

Fra et industrielt synspunkt er trykkjusterende ventiler som opererer ved høye temperaturer på for eksempel 1500°C ikke meget pålitelige, og det er vanlig å holde det indre av beholderen ved atmosfæretrykk under sirkulering av gassen i høytemperaturbeholderen. I slike tilfeller er det intet problem om mengden av sirkulerende gass er minimal, slik at mengden av SiO gass frigitt også er minimal. Dvs. at dersom SiO faststoffet tilsettes til 10% av beholdervolumet og den samlede mengden gass sirkulert gjennom reaksjonen er det dobbelte av beholdervolumet så vil utlekkende SiO gass være mindre enn ca. 2% av SiO faststoffet, mens dersom SiO faststoffet tilsettes til 50% av beholdervolumet og den samlede mengden gass sirkulert gjennom reaksjonen er 10 x beholdervolumet, så vil utlekkende SiO gass være mindre enn ca. 2% av SiO faststoffet. I disse tilfellene er den samlede mengden gass som sirkulerer gjennom reaksjonen 20 x volumet av SiO faststoffet. Dersom videre SiO faststoffet tilsettes til 90% av beholdervolumet og den samlede mengden gass sirkulert gjennom reaksjonen er 10 x beholdervolumet, så vil utlekkende SiO gass være mindre enn ca. 1,2% av SiO faststoff, og det vil være i det vesentlig ingen reduksjon i utbytte.

De forskjellige betingelsene vil nå bli gjennomgått i detalj.

(Temperatur)

Varmebehandlingstemperaturen for reaksjonen som fremstiller Si fra SiO faststoff må være minst 1000°C og kan være under 1730°C , idet mellom 1150°C og 1650°C er foretrukket, og mellom Si smeltepunktet på 1412°C og 1550°C er mest foretrukket.

Dersom varmebehandlingstemperaturen ikke er minst 1000°C vil intet Si bli fremstilt, ettersom intet Si kan fremstilles dersom den er under 1000°C . For å bekrefte dette kan hele reaksjonsproduktet vaskes med flussyre etter fullførelse av varmebehandlingen og avkjøling, hvorved silisiumoksidfaststoffet består hovedsakelig av SiO faststoff og SiO_2 faststoff oppløses i flussyren mens tilnærmet intet Si oppløses. Med varmebehandling ved under 1000°C og vasking av hele reaksjonsproduktet med flussyre forblir ingen rest, dvs. Si. Dersom temperaturer er 1000°C eller høyere vil tallrike Si partikler med en størrelse på ca. 1mm bli igjen som rest etter vasking med flussyre, og disse kan separeres ut ved filtrering. Det kan bekreftes ved elementanalyse at renheten av Si er høyere enn den av SiO faststoffet som er utgangsmaterialet, og for eksempel er det mulig å oppnå Si med en renhet på 99,999% fra SiO faststoff med en renhet på 99,999%. Årsaken er at forurensningen konsentreres i SiO_2 faststoffet fremstilt ved disproporsjoneringsreaksjonen slik at Si er av høyere renhet. Varmebehandlingstemperaturen må ikke være høyere enn 1730°C som smeltepunktet for SiO faststoffet. Dette er ventet siden disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoff er umulig over smeltepunktet for SiO faststoff, men en annen årsak er at 1730°C også er nær smeltepunktet for SiO_2 , og dersom SiO_2 biproduktet ved reaksjonen blir flytende vil forurensningene i SiO faststoffet ikke konsentrere i SiO_2 , og følgelig vil effekten med å oppnå Si med en høyere renhet enn SiO faststoffet ikke bli oppnådd.

Et mer foretrukket varmebehandlingstemperaturområde er fra 1150°C til 1650°C . Fremstillingshastigheten for Si øker betydelig med en varmebehandlingstemperatur på høyere enn ca. 1150°C , og for eksempel når det holdes ved denne temperaturen i over ca. 1 time er den teoretiske fremstillingen av Si ca. 80% eller høyere. Dersom varmebehandlingstemperaturen ikke er høyere enn 1650°C er omfanget av forgassning av SiO relativt lavt, og en reduksjon av utbytte grunnet forgassning av SiO kan ikke være mer enn 10% i varmebehandling i 1 time selv når varmebehandlingsbeholderen er av en gassirkuleringstype.

Den mest foretrukne varmebehandlingstemperaturen er ved eller over Si smeltepunktet på 1412°C , og ikke høyere enn 1550°C . Ved over smeltepunktet for Si blir den teoretiske mengden Si produsert, selv med en kort

varmebehandlingstid, og det fremstilte Si separerer naturlig fra utgangsmaterialet i form av SiO faststoff og det faste SiO₂ biproduktet av disproporsjoneringsreaksjonen. Dette tilskrives det faktum at smeltet Si har dårlig fuktbarhet for SiO faststoff, og det faste SiO₂ biproduktet og det smeltede Si tømmes derfor fra den, og aggregerer for å gi et mindre overflateareal. Når hele reaksjonsproduktet undersøkes etter avkjøling etter varmebehandling sees fremstilling av tallrike små Si masser som er avrundet med en størrelse på ca. 1cm. På fordelaktig måte inneholder det fremstilte Si massen absolutt intet fast SiO utgangsmateriale eller fast SiO₂ biprodukt, og overflaten av Si massene har et metallisk skinn med ingen andre stoffer en Si som adherer til overflatene. Følgelig kan det fremstilte Si lett separeres for å samle disse Si massene.

Det er meget foretrukket i praksis at varmebehandlingstemperaturen ikke er høyere enn 1550⁰C, siden forgassning av SiO faststoffet er minimal og den nevnte reduksjonen i Si utbytte kan holdes ved under ca. 5% uten noen spesielle forholdsregler for atmosfæren eller formen av reaksjonsbeholderen.

Når varmebehandlingstemperaturen betraktes med tanke på materialet av reaksjonsbeholderen som anvendes for oppfinnelsen, et keramisk materiale av høy renhet, eller for forsterkning av den mekaniske styrken med et annet materiale, kvarts av høy renhet, eller silisiumkarbidbelagt karbon eller lignende, kan det benyttes temperaturer opp til 1730⁰C. Imidlertid er den fortrinnsvis ikke høyere en 1650⁰C for å unngå kontaminering fra materialet i reaksjonsbeholderen, idet tilnærmet ingen kontaminering finner sted innenfor dette temperaturområdet. Den er mer foretrukket ikke høyere enn 1550⁰C, siden kvarts av høy renhet har tilstrekkelig styrke som et materiale for reaksjonsbeholdere innenfor dette temperaturområde, og utformingen av reaksjonsbeholderen kan derfor være enklere.

En kort holdetid for varmebehandling av SiO faststoffet ved den angitte høye temperaturen er tilstrekkelig, og for eksempel er 10 minutter tilfredsstillende. Siden imidlertid fast SiO har en liten termisk ledningsevne krever behandling av en stor mengde SiO faststoff en holdetid som er tilstrekkelig til å bringe hele mengden av SiO faststoff til den fastsatte temperaturen og for eksempel med ca. 1kg vil en holdetid på ca. 1 time tillate mer fullstendig

varmebehandling. Økningshastigheten for temperaturen til den fastsatte varmebehandlingstemperaturen er ikke spesielt begrenset, og den kan være ca. $5\text{--}100^{\circ}\text{C}/\text{minutt}$ hvilket lett kan oppnås i en vanlig oppvarmingsovn.

Temperaturmønstret for varmebehandlingen av SiO faststoffet vil så bli gjennomgått. Når SiO₂ faststoff, som nevnt ovenfor, oppvarmes over smeltepunktet for Si blir det smeltede Si som fremstilles naturlig separert fra det faste SiO₂ biproduktet, for derved å tillate enkel separasjon av smeltede Si dråper. Fremfor brått å heve temperaturen til den foretrukne varmebehandlingstemperaturen på over 1412°C , som er smeltepunktet for Si, forbedres Si utbyttet i noen tilfeller ved oppvarming i en på forhånd bestemt tid ved en temperatur under smeltepunktet for Si, og deretter heving av temperaturen til over 1412°C . For eksempel forbedres Si utbyttet ved noen få % dersom en temperatur på 1200°C holdes i ca. 10 minutter. Selv om årsaken til dette ikke er klar antas det at holding ved en høy temperatur under smeltepunktet for Si kan indusere vekst av Si krystallkornene fremstilt ved disproporsjoneringsreaksjonen. Oppvarmingstiden ved den høye temperaturen under smeltepunktet for Si må i dette tilfelle være minst 10 minutter for å gi noen signifikant effekt.

(Relasjon mellom atmosfære, Si/SiO₂ molforhold, og renhet av fremstilt Si)

Den følgende forklaringen vedrører relasjonen mellom atmosfæren for varmebehandlingen av SiO faststoffet, molforholdet mellom Si og SiO faststoff endelig fremstilt ved disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoff, og renheten av SiO som fremstilles.

(Ikke-reaktiv atmosfære)

Den første forklaringen vil vedrøre tilfelle hvor ingen gass tilføres eller en inert gass så som argon, helium eller en blanding derav innføres eller sirkuleres gjennom systemet.

Dersom det molare forholdet mellom Si og SiO₂ faststoff endelig fremstilt ifølge oppfinnelsen representeres som 1 : x har SiO faststoffet et Si : O forhold på ca. 1 : 1, og i en tilstand uten tilførsel av gass eller i en inert atmosfære vil derfor bare disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoffet forløpe og x bør være tilnærmet 1. Avhengig av materialet som utgjør reaksjonsbeholderen vil imidlertid SiO faststoffet enten bli oksidert eller redusert slik at

x kan forskyves fra 1. Når for eksempel kvarts av høy renhet anvendes for reaksjonsbeholderen blir SiO faststoffet svakt oksidert, hvilket resulterer i en verdi for X som er noe større enn 1. Siden i dette tilfelle Si utbytte bare reduseres ved økningen i x fra 1 er fortrinnsvis så liten og så nær 1 som mulig, i

5 hvilket tilfelle det foretrukne området er ca. $1,2 \geq x$. Når for eksempel silisiumkarbid av høy renhet anvendes for reaksjonsbeholderen blir SiO faststoffet svakt redusert, og x er som et resultat mindre enn 1. Dersom x i dette tilfelle er x mindre enn 1 konsentrerer forurensningene i SiO faststoffet i det faste SiO₂ biproduktet, og reduserer derved effekten av forøket renhet av det fremstilte

10 Si, og derfor er x fortrinnsvis så stor og så nær 1 som mulig, med det foretrukne området som ca. $x \geq 0,8$. Verdien av x vil variere betydelig avhengig av varmebehandlingstemperaturen, varmebehandlingstiden og formen av SiO₂ faststoffet, og varmebehandlingstemperaturen og varmebehandlingstiden må velges i henhold til materialet i reaksjonsbeholderen og formen av SiO faststoffet slik at det følgende gjelder, ca. $1,5 \geq x \geq 0,5$, og fortrinnsvis $1,2 \geq x \geq 0,8$.

(Oksiderende atmosfære)

Den følgende forklaringen vil vedrøre tilfeller hvor en oksiderende atmosfære, så som luft, innføres eller sirkuleres gjennom systemet. I slike

20 tilfeller oksideres det faste SiO utgangsmaterialet og det fremstilte Si til SiO₂, derved nedsettes Si utbytte. Dersom molforholdet mellom Si og fast SiO₂ endelig fremstilt representeres som 1 : x som ovenfor, så vil i en oksiderende atmosfære det faste SiO utgangsmateriale og det fremstilte Si oksideres slik at $x \geq 1$. Selv med den samme oksiderende atmosfæren varierer graden av

25 oksidasjon betydelig avhengig av varmebehandlingstemperaturen, varmebehandlingstiden, formen av det faste SiO utgangsmaterialet, osv, og selv når en økonomisk gass så som luft anvendes for å forhindre lavere Si utbytte og oppnå Si av høy renhet på en mer økonomisk måte, er det nødvendig å begrense x slik at følgende tilnærmet gjelder $1,5 \geq x$, og fortrinnsvis $1,2 \geq x$.

30 Naturligvis kan x reduseres ved en mindre samlet mengde av oksiderende gass i reaksjonsbeholderen under varmebehandlingen, men det er ofte vanskelig å forutse nivået av x-verdien på forhånd, og i praksis gjennomføres en preliminær reaksjon for å velge de egnede betingelsene for x-verdien.

Fordelene ved en oksiderende atmosfære er at når forurensningene inneholdt i SiO faststoffet er i form av enkle metaller letter en oksiderende atmosfære konsentrasjon av forurensningene i det faste SiO₂ biproduktet, slik at det oppnådde Si kan være av høyere renhet. Dette skyldes at enkle metaller i en oksiderende atmosfære oksideres til dens metalloksider, som lettere konsentreres i det faste SiO₂ biproduktet enn de enkle metallene. For eksempel oksideres enkelt bor eller enkelt aluminium i SiO faststoff til boroksid eller boraluminiumoksid i en oksiderende atmosfære, og oksidene konsentreres lettere i det faste SiO₂ biproduktet, derved nedsettes konsentrasjonen av bor og aluminium i det fremstilte Si. Selv om Si også kan renses ved størk-
nende rensing som er den vanlige renseprosessen for metaller er imidlertid, som nærmere omtalt nedenfor, segregeringskoeffisienten for bor nær 1, hvilket gjør dets fjernelse vanskelig ved denne prosessen, mens aluminium bare kan reduseres til en av få hundredeler (1/få hundredeler). Når disse enkle metallene er innbefattet i SiO faststoffet er det meget nyttig å utføre varmebehandlingen i en oksiderende atmosfære for maksimal fjernelse av disse fra det fremstilte Si.

(Reduserende atmosfære)

Den følgende forklaringen vil vedrøre tilfeller hvor en reduserende gass innføres eller sirkuleres gjennom systemet som varmebehandlingsatmosfære for SiO faststoffet. Den reduserende gassen som anvendes kan være hydrogen, eller dersom temperaturen ikke er høyere enn ca. 1600⁰C kan den være hydrogenmonoksid eller hydrogenkarbidgass. Ved høyere temperaturer over ca. 1600⁰C reagerer karbonmonoksid og hydrogenkarbidgass med SiO faststoffet idet det fremstilles SiC og utbytte av Si nedsettes, men ved lavere temperaturer er fremstillingen av SiC i det vesentlig neglisjerbar. I en reduserende atmosfære vil imidlertid SiO faststoffet i disproporsjoneringsreaksjonen ikke bare dekomponere til Si og SiO₂ faststoff, men en del av SiO faststoffet reduseres til Si. Med slik fremstilling av Si ved reduksjon konsentreres forurensninger i SiO faststoffet i Si, som nevnt ovenfor. For følgelig å oppnå Si av høy renhet er det foretrukket å minimalisere reduksjonsreaksjonen av SiO faststoffet. Dersom det molare forholdet mellom Si og SiO₂ faststoff som endelig fremstilles representeres som 1 : x, vil i tilfelle med en reduserende

atmosfære det faste SiO utgangsmaterialet bli redusert og derved svakt hemme den Si-produserende reaksjonen, og derfor er $1 \geq x$. Selv med den samme reduserende atmosfæren, varierer graden av reduksjon betydelig avhengig av varmebehandlingstemperaturen, varmebehandlingstiden, formen av det faste SiO utgangsmaterialet, osv, og minst $x \geq 0,5$ må være tilfredsstilt slik at forurensningene vil konsentrere i det faste SiO₂ fremstilt ved disproporsjoneringsreaksjonen av SiO faststoffet, for å oppnå en høy renhet av det fremstilte Si. For å oppnå en tilfredsstillende effekt av høy renhet av Si ved disproporsjoneringsreaksjonen er det foretrukket at $x \geq 0,8$. Naturligvis kan x bringes til å nærme seg 1 ved en mindre samlet mengde av reduserende gass i reaksjonsbeholderen i varmebehandlingen, men det er ofte vanskelig å forutsi nivået av x-verdien på forhånd, og i praksis gjennomføres en preliminær reaksjon for å velge de egnede betingelsene for x-verdien. SiO er vanskelig å redusere, som forklart ovenfor i forbindelse med bakgrunnen for oppfinnelsen, og derfor reduseres bare en del av SiO faststoffet selv med innføring av en reduserende gass, så som hydrogen, i den støkiometriske mengden teoretisk påkrevet for å redusere hele mengden av SiO faststoff til Si. Dersom følgelig bare mindre enn en støkiometrisk mengde av den reduserende gassen innføres vil x definitivt nærme seg 1; dersom for eksempel bare halvparten av den støkiometriske mengden innføres kan betingelsen $x \geq 0,5$ oppnås på pålitelig måte.

(Andre atmosfærer)

I tillegg til atmosfærene nevnt ovenfor kan det naturligvis også benyttes en blandet gass av en inert gass og en oksiderende gass, eller en blandet gass av en inert gass og en reduserende gass, og disse kan anvendes med et fastsatt totalvolum av den oksiderende gassen og den reduserende gassen, med justering av trykket og strømningshastigheten.

Det er naturligvis foretrukket at gassen i atmosfæren beskrevet ovenfor er av høy renhet, og spesielt inneholder gassen fortrinnsvis ingen metallforurensninger eller lignende, eller dersom den inneholder slike forurensninger må de være i en mengde som ikke reduserer renheten av det fremstilte Si til for eksempel under 99,999%.

Trykket av atmosfæren er ikke spesielt begrenset, men når høytemperatur-varmebehandlingsbeholderen er av en type med sirkulerende gass heves trykket fortrinnsvis for å undertrykke forgassning av SiO faststoffet og forbedre Si utbyttet. I de fleste tilfeller er imidlertid et trykk på ca. en atmosfære foretrukket ut fra hensynet til apparaturkonstruksjon.

(Fremgangsmåte for separering av fremstilt Si)

Som forklart ovenfor omfatter fremgangsmåten for separering av det fremstilte Si separering ved naturlig utløsning av Si ved over smeltepunktet for Si på 1412°C . Siden absolutt intet fast SiO utgangsmateriale eller fast SiO₂ biprodukt er innbefattet i det fremstilte Si er det her mulig å enkelt separere det fremstilte Si ved å samle Si massene etter avkjøling. Ved å tilveiebringe et utløp som tillater det smeltede Si å trekkes ut i flytende form ved den nedre enden av varmebehandlingsbeholderen, er det mulig å separere det smeltede Si som fallende dråper, og denne fremgangsmåten er en meget enkel separasjonsmetode.

Andre metoder kan anvendes for å separere de fremstilte Si. Når det faste SiO utgangsmaterialet er i pulverform er SiO faststoffet og det faste SiO₂ biproduktet etter fullføring av høytemperatur varmebehandlingen i form av meget sprø, pulveriserte aggregater, og når det faste SiO utgangsmaterialet er i den massive formen er SiO faststoffet og det faste SiO₂ biproduktet etter fullføring av høytemperatur varmebehandlingen i form av meget sprø, porøse masser. Derimot er de fremstilte Si massene tette, harde masser. Forsiktig pulverisering av hele reaksjonsproduktet kan derfor gi fint pulver av de andre komponentene enn de fremstilte Si massene, derved tillates enkel separasjon av det fremstilte Si ved sikting.

En annen fremgangsmåte er, som forklart ovenfor, en hvori, etter fullføring av varmebehandlingen, hele reaksjonsproduktet vaskes med for eksempel flussyre. Siden silisiumoksidfaststoff består hovedsakelig av SiO faststoff og SiO faststoff oppløses i flussyren mens tilnærmet intet av Si oppløses, kan resten som blir igjen etter vasking av hele produktet med flussyre filtreres og samles for å oppnå Si alene.

(Renhet av fremstilt Si)

Ved elementanalyse av Si oppnådd ved disproporsjoneringsreaksjonen ifølge oppfinnelsen ble det resulterende Si funnet å være av bedre renhet enn det faste SiO utgangsmaterialet. Dette er resultatet av konsentrasjon av forurensningene i det faste SiO₂ biproduktet, og når SiO faststoffet for eksempel inneholder aluminium ved 1ppm og bor ved 1ppm reduseres aluminiumkonsentrasjonen i det fremstilte Si til ca. 0,05ppm og borkonsentrasjonen til ca. 0,1ppm.

Anvendelse av denne disproporsjoneringsreaksjonen kan oppnå høyere renhet ved en faktor på 10 eller mer, og som angitt ovenfor er dette meget nyttig siden det tillater reduksjon av bor hvis fjernelse ved størknende rensing har vært vanskelig.

Si av høy renhet oppnådd ved fremgangsmåten beskrevet ovenfor kan renses ytterligere ved størknende rensing, som er en vanlig renseprosess anvendt for metaller. Dvs. at ettersom det oppvarmede og oppløste Si avkjøles til hardhet kan Si renses ytterligere ved en prosess hvori forurensningselementene forskjellige fra Si konsentreres og kondenseres i den siststørknende delen. Dette er basert på det faktum at de fleste forurensningselementer har en liten segregeringskoeffisient i Si. I denne størknende rensingen har bor og fosfor en segregeringskoeffisient på tilnærmet 1 og deres fjernelse er vanskelig ved denne prosessen, men aluminium med en liten segregeringskoeffisient kan reduseres til en av få hundredeler (en dividert med få hundre) mens de andre metallene med mindre segregeringskoeffisienter kan reduseres til under 1/1000. For anvendelse i solcellebatterier oppvarmes Si vanligvis til smelting og avkjøles deretter og størknes som en blokk, og kuttet for anvendelse, og dersom følgelig størkningen utføres på en kontrollert måte slik at størkningen finner sted gradvis og i en retning for effektivt størknende rensing kan det lett inkorporeres i blokkfremstillingsprosessen. Dersom mengden av bor eller fosfor i Si er tilstrekkelig liten kan størknende rensing av Si med en renhet på 99,999% for eksempel gi en renhet på 99.99999%.

(Ny fremstillingsprosess for SiO faststoff av høy renhet)

En fremgangsmåte for å oppnå Si ved høyere renhet enn SiO faststoff ved høytemperatur varmebehandling av SiO faststoffet er beskrevet ovenfor.

Det er imidlertid ikke alltid enkelt å oppnå SiO faststoff av høy renhet som et utgangsmateriale. Vedrørende spesielt anvendelsen som solcellebatterier er det ikke nøyaktig kjent hvilke forurensninger som nedsetter effektiviteten av solcellebatterier, og det meste av det i dag forhandlede SiO faststoffet er util-

5 strekkelig. Ifølge foreliggende oppfinnelse er det imidlertid oppdaget at det er meget effektivt å anvende en fremgangsmåte for å oppnå SiO faststoff av høy renhet som utnytter fordelene med det høye damptrykket av SiO og den høye avsetningstemperaturen fra gass til faststoff. Det er kjent at stoffer med lavt smeltepunkt og kokepunkt generelt har et høyt damptrykk eller fordampnings-

10 rate, og smeltepunktet og kokepunktet korresponderer godt med avsetningstemperaturen fra gass til væske eller faststoff. Imidlertid har SiO et meget høyt damptrykk på tross av dets høye avsetningstemperatur. Det antas å være nært forbundet med det faktum at SiO forgasses direkte fra faststoff til gass uten å passere gjennom en flytende fase, dvs. det sublimerer. Ved å

15 anvende denne høye segregeringstemperaturen og det høye damptrykket for SiO er det mulig enkelt å fjerne bor som ikke kan fjernes ved den vanlige metall renseprosessen med størknende rensing, og fosfor med høyt damptrykk som ikke kan fjernes enkelt ved å benytte det høye damptrykket av SiO i SiO fremstillingstrinnet, og for derved å oppnå SiO faststoff av høy renhet.

20 (Detaljer vedrørende fremstillingsprosessen for SiO faststoff av høy renhet)

Fremgangsmåten for å oppnå SiO faststoff av høy renhet vil i det følgende bli forklart i større detalj.

Som utgangsmaterialer kombineres SiO₂ og et egnet reduserende middel, så som C, i et molforhold på for eksempel 1 : 1, og ved reaksjon ved

25 1000⁰C eller høyere, fortrinnsvis mellom 1250⁰C og ca. 2000⁰C fremstilles gass. Komponentene av gassen er hovedsakelig SiO og CO fremstilt ved omsetning av C og SiO₂, naturlig ledsaget ved fremstilling av gass av forskjellige forurensende elementer og forurensningselement oksider inneholdt i utgangsmaterialet. Imidlertid kan gassen av forurensningselementene separeres ved å anvende forskjellen i forgassings- og avsetningsegenskaper

30 sammenlignet med SiO gass. For eksempel har boroksid lavere damptrykk og fordampningsrate enn SiO gass, mens bor har et enda lavere damptrykk og fordampningsrate enn boroksid, slik at mengden innbefattet i gassen er lavere

enn i SiO gassen. Damptrykket og fordampning av jern og jernoksid er også liten, og derfor er bare små mengder innbefattet i gassen. Siden stoffer med en avsetningstemperatur på tilnærmet det samme nivået som SiO generelt har et lavere damptrykk og en lavere fordampningsrate enn SiO vil følgelig deres
5 mengder i gassen som fremstilles være mindre enn i utgangsmaterialet, og de separeres derfor fra SiO gassen i fordampningstrinnet. Forurensninger så som aluminiumoksid avsettes ved en høyere temperatur enn SiO, og de kan derfor avsettes og separeres ved å anbringe forurensningsfjernelsesdelen, ved en høyere temperatur enn avsetningstemperaturen av SiO faststoff, mellom
10 oppvarmingsområde for utgangsmateriale for CO og SiO og avsetningsområde for SiO faststoff. På den annen side blir fosfor og fosforoksider som har et lavt kokepunkt og et høyt damptrykk gasser med SiO, og kan ikke separeres fra SiO gassen. Siden imidlertid fosfor og fosforoksider forblir i gasser uten å avsettes ved avsetningstemperaturen for SiO, avsettes SiO faststoff fra
15 gassen i området innstilt på avsetningstemperaturen for SiO, som er høyere enn 300⁰C, mens de gjenværende gasskomponentene som ikke avsettes ved denne temperaturen avsettes i en del med lavere temperatur eller avhendes, derved tillates deres separasjon fra SiO faststoffet.

Dersom mengden av fosfor i det opprinnelige utgangsmaterialet er liten, for eksempel ikke større enn 1ppm (vekt) er det mulig å oppnå et SiO faststoff som ikke inneholder noe fosfor uten å anvende den ovenfor omtalte fremgangsmåten (avsetning av SiO ved over 300⁰C).

(Atmosfære for fremstilling av SiO av høy renhet)

Atmosfæren anvendt for reaksjonen av et utgangsmateriale omfattende
25 hovedsakelig C og SiO₂ for å generere SiO og CO gass kan enkelt være under redusert trykk, for eksempel ca. 10⁻⁵ Torr til 100 Torr. Ettersom reaksjonen av utgangsmaterialet forløper varierer imidlertid tilstanden av den genererte gassen så som SiO, slik at lokaliteten for SiO faststoffavsetning er noe inkonsistent, og det er ofte bedre å sirkulere en inert gass så som argon eller helium. Det er også mulig å anvende hydrogen eller en blandet gass av
30 hydrogen og en inert gass. En liten mengde av en oksiderende gass kan også være innbefattet.

(For andre utgangsmaterialer enn C)

isteden for reaksjon av hovedsakelig C og SiO_2 som beskrevet ovenfor kan utgangsmateriale anvendt for å generere SiO gassen også være en kombinasjon av et annet reduserende middel og SiO_2 , og for eksempel kan en reaksjon av Si og SiO_2 anvendes, eller en reaksjon mellom ferrosilisium og SiO_2 . I disse tilfellene genereres intet CO og hovedsakelig SiO genereres alene, men betingelsen for generering av SiO er de samme som når C og SiO_2 anvendes. Det er naturligvis ønskelig å generere høytemperaturgass inneholdende mer SiO, og derfor kan andre utgangsmaterialer velges.

Fremgangsmåten for høytemperatur varmebehandling av SiO faststoff av høy renhet fra de ovenfornevnte utgangsmaterialene for å oppnå Si av høy renhet er den samme som prosessen beskrevet ovenfor, og fra for eksempel SiO faststoff med en renhet på 99,9999% er det mulig å oppnå Si med en renhet på 99,99999%.

Som forklart ovenfor kan det oppnådde Si av høy renhet renses ytterligere ved størknende rensing, dvs. ved å utnytte forskjellene i segregeringskoeffisienter.

(Gradvis avkjøling)

En fremgangsmåte for fremstilling av SiO faststoff av høy renhet vil i det følgende bli forklart med henvisning til figur 1.

Et utgangsmateriale 10 omfattende hovedsakelig et reduserende middel så som C og SiO_2 oppvarmes ved en varmer 2 til en høy temperatur på for eksempel 1500°C , og den SiO-holdige gassen 3 generert ved hjelp av utgangsmaterialreaksjonen mates til en SiO-faststoffavsetningsdel 5. Et rør 4 anvendes med en gradert temperatursone som gradvis nedsetter temperaturen av SiO-faststoffavsetningsdelen 5 fra reaksjonstemperaturen for utgangsmateriale på 1500°C til romtemperatur, som vist i temperaturfordelingskurven på SiO faststoffavsetningsdelen 5 i tegningen, og når SiO holdig gass føres gjennom avsetningsdelen for SiO faststoff som har denne temperaturfordelingen omdannes SiO til SiO faststoff 7a på avsetningsplaten av område 7 fra for eksempel 950°C til ca. 1000°C , selv om dette avhenger av strømningshastigheten for gassen, mens de andre forurensningene avsettes ved forskjellige regioner 6, 8. Siden fosfor og fosforoksidene 8a med høyt damptrykk avsettes

ved område 8 ved ca. 300°C eller lavere, og ikke avsettes mellom 950°C og 1000°C inneholder SiO faststoffet ikke noe elementært fosfor. Aluminiumoksidene, osv. 6a avsettes ved høytemperaturdelen 6 nær $1500\text{--}1450^{\circ}\text{C}$, slik at SiO_2 faststoffet ikke inneholder noe elementært aluminium. Gassen 9 er den som føres gjennom SiO-faststoffavsetningsseksjon 5. SiO_2 avsetningstemperaturen varierer avhengig av strømningshastigheten for den genererte gassen som bestemmes av slike faktorer som oppvarmingstemperaturen for utgangsmateriale og formen av reaksjonsbeholderen, og også av nærværet eller fraværet av inerte gasser forskjellige fra den genererte gassen; i denne prosessen vil imidlertid, selv når disse betingelsene endres, slik at SiO avsetningstemperaturen er forskjellig for hver operasjon, disse endringene virke likt på de andre forurensningene og derfor kan SiO og de andre forurensningene fjernes på pålitelige måter.

En apparatur med gradert temperatur, som beskrevet ovenfor, har utmerket fleksibilitet for anvendelse, men temperaturfordelingen av SiO faststoffavsetningsseksjon 5 må ikke nødvendigvis være lineært gradert, siden det bare er nødvendig at høytemperatur avsetningsseksjon 6, SiO_2 avsetningsseksjon 7 og lavtemperatur avsetningsseksjon 8 er ved de respektive foreskrevne temperaturene. Lavtemperatur avsetningsseksjon 8 kan også utelates.

Når derfor, som vist i figur 1, damptrykksforskjellen og segregeringstemperaturforskjellen fra gass til faststoff eller væske begge anvendes for å separere SiO og forurensningene, kan SiO faststoff med tilstrekkelig høy renhet oppnås. Det oppnådde SiO faststoffet kan oppnås ved en renhet på 99,9999% eller høyere, selv når renheten av Si og SiO_2 utgangsmaterialet for eksempel er 95-99%.

Med hensyn til temperaturen for lokaliseringen av SiO faststoffavsetningen, når tilstanden av utgangsmateriale er relativt konstant og SiO gass genereringsraten er konstant, eller når sirkulering av en gass så som argon, helium eller hydrogen forhindrer vesentlig variasjon i temperaturen av avsetningsstedet, blir temperaturen av røret hvorigjennom SiO og annen gass generert ved utgangsmaterialreaksjonen passerer gradvis redusert fra reaksjonstemperaturen for utgangsmateriale til SiO avsetningstemperaturen, og

dette temperaturområde kan gjøres større for derved å tillate umiddelbart utløp i det vesentlige uten behov for å nå den bakre enden av røret som derved har falt for lavt i temperatur. I dette tilfelle er SiO faststoff avsetningstemperaturen vanligvis ikke lavere enn ca. 300⁰C. Når videre SiO gass genereringshastigheten er forskjellig for hver operasjon på grunn av forskjellige utgangsmaterialbetingelser og SiO faststoff avsetningstemperaturen derfor er forskjellig for hver operasjon, kan røret hvorigjennom SiO og annen gass generert ved hjelp av utgangsmaterialreaksjonen passere gradvis reduseres ved temperaturgradering fra utgangsmaterialreaksjonstemperaturen til ca. 300⁰C, hvilket tillater utløp fra den andre enden av røret som derved har falt til lav temperatur. Ved denne fremgangsmåten kan, som nevnt ovenfor, SiO faststoffet separeres fra andre avsatte forurensninger selv om SiO faststoff avsetningstemperaturen er forskjellig for hver operasjon.

(Fremstillingsapparat for Si av høy renhet)

En apparatur for å utføre fremstillingsprosessen for Si av høy renhet som hittil er beskrevet vil bli gjennomgått i det følgende.

Figur 2 er en samlet skjematisk illustrasjon av en apparatur hovedsakelig omfattende en oppvarmingsreaktor 1 som genererer gass inneholdende en rikelig mengde SiO, en kjøler 5 for SiO-holdig gass som avsetter SiO faststoff fra gassen ettersom den avkjøles, og en termisk dekomponeringsinnretning 11 som oppvarmer SiO faststoffet til mellom 1000⁰C og 1730⁰C for å fremstille Si av høy renhet. Oppvarmingsreaktoren i figur 2 omfatter en oppvarmingsmekanisme som oppvarmer utgangsmateriale for å generere SiO, og en reaksjonsbeholder, og det indre av reaksjonsbeholderen kan være under redusert trykk gjennom kjøleren for SiO-holdig gass. Kjøleren for SiO-holdig gass har en temperatur kontrollmekanisme som tillater temperaturen å nedsettes i en retning fra innføringsenden for SiO-holdig gass og mot utløpsenden. Temperaturen av område 7 hvor SiO faststoff avsettes holdes fortrinnsvis ved 300⁰C eller høyere for tømning og fjernelse uten avsetning av lavtemperatur avsetningene som generelt har et høyt damptrykk, og kjøleren for den SiO-holdige gassen er fortrinnsvis utstyrt med en trykkreduksjonsmekanisme (ikke vist). SiO faststoffet 7a avsatt fra område 7 av kjøleren 5 for

SiO-holdig gass transporteres til den termiske dekomponeringsinnretningen 11 for å fremstille Si av høy renhet.

Den SiO-holdige gassen avkjøles fortrinnsvis raskt i kjøleren for SiO-holdig gass, og dette gjør det mulig å oppnå SiO faststoffet i partikkelform (pulverform).

Figur 3 viser en apparatur som har en konstruksjon hvorved den SiO-holdige gassen raskt avkjøles ved hjelp av adiabatisk ekspansjon. I figur 3 oppvarmes utgangsmaterialene i form av C, SiO₂, osv. og omsettes i en oppvarmingsreaktor 1, og den genererte SiO-holdige gassen 3 fjernes ved avsetning av de høytemperatur-avsettende forurensningene ved en høy temperatur-forurensningsavsetningsplate 6, hvorefter den SiO-holdige gassen 3 sprayes inn i en adiabatisk ekspansjonsbeholder 12 for adiabatisk ekspansjon, hvorved den raskt avkjøles ved under ca. 1000⁰C, for derved å avsette det raskt avkjøle SiO i partikkelform. SiO partiklene avsatt ved den adiabatisk ekstraksjonsbeholderen 12 kan lett utvinnes som SiO partikler 14 ved hjelp av en høytemperatursyklon 13 eller lignende. Et høytemperatur-posefilter eller annen type pulverseparerende apparatur kan også anvendes i stedet for høytemperatursyklonen 13 for å utvinne SiO partiklene. Gassen 15 som blir igjen etter avsetning av SiO separeres og fjernes fra SiO partiklene 14 ved hjelp av avsug med en vakuumpumpe eller lignende.

Figur 4 viser en apparatur med en konstruksjon hvorved kjølegass innføres for rask avkjøling. I figur 4 innføres en lavtemperatur inertgass eller reduserende gass eller blandet gass derav 16 i den SiO-holdige gassen 3 generert ved hjelp av oppvarmingsreaksjonen av utgangsmateriale i form av C, SiO₂, osv., i oppvarmingsreaktoren 1 for å oppnå avkjøling, for derved å avsette SiO faststoffet 14 i pulverform fra den SiO-holdige gassen 3. Det pulveriserte SiO faststoffet 14 som er fremstilt utvinnes ved hjelp av en pulverutvinningsapparatur (for eksempel vist som et høytemperatur posefilter 17, hvor 18 er et filter), og den gjenværende gassen 15 slippes ut. For fra den SiO-holdige gassen å fjerne forurensningene som er avsatt ved høyere temperatur enn SiO er strukturen vist i figur 4 foretrukket, som har en høytemperatur forurensningsavsetningsplate 6 holdt ved en høyere temperatur enn avsetningstemperaturen for SiO faststoffet, i den

luftgenererende seksjonen og gassavkjølingsseksjonen opptil avsetning av SiO faststoffet. Et alternativ til å innføre kjølede gass 16 før høytemperatur avsetningsplaten 6 vist i figur 4 er å oppnå rask avkjøling ved innføring av den kjølede luften 16 etter avsetning av de høytemperatur-avsettende forurensningene ved høytemperatur forurensningsavsetningsplaten 6 (ikke vist).

Figur 5 viser en apparatur hvori det fremstilte Si etter oppvarming av SiO faststoffet for fremstilling av Si av høy renhet separeres og utvinnes i smeltet form fra SiO faststoffet og/eller SiO₂. Varmebehandlingsbeholderen for varmebehandling av SiO faststoffet har fortrinnsvis en konstruksjon som tillater oppvarming til smeltepunktet for Si, siden Si produsert i varmebehandlingsbeholderen vil være i smeltet form og aggregering og vekst vil gjensidig fremmes. Materialer anvendt for varmebehandlingsbeholderen kan være kvarts av høy renhet, keramisk materiale av høy renhet, en karbonoverflate belagt med silisiumkarbid, eller lignende. En karbonoverflate belagt med silisiumkarbid kan oppnås ved oppvarming av karbon til ca. 1610⁰C mens den bringes i kontakt med SiO gass. Tilveiebringelse av innretninger for å trekke ut det smeltede Si (23a) så som et nett 22, ved den nedre enden av varmebehandlingsbeholderen 21 som oppvarmer SiO faststoffet 20 så som vist i figur 5, vil tillate lett separasjon og utvinning av det fremstilte Si (23).

Under henvisning til figur 6 er et flertall av varmebehandlingsapparaturer fortrinnsvis tilveiebrakt for oppvarming av SiO faststoffet, med en første varmebehandlingsapparat 31 som oppvarmer SiO faststoffet 30 i oppvarmingsbeholderen 34, med en varmeinnretning 32 til en temperatur under smeltepunktet av Si, så som 1200⁰C, og en andre varmebehandlingsapparat 31a som oppvarmer SiO faststoffet 30a i oppvarmingsbeholderen 34a med en varmeinnretning 33 til en temperatur over smeltepunktet for Si, så som 1500⁰C, og som er i stand til å transportere Si faststoffet i oppvarmingsbeholderen 34 oppvarmet ved hjelp av den første varmebehandlingsapparaturen 31 til oppvarmingsbeholderen 34a av den andre varmebehandlingsapparaturen 31a, for derved å tillate enkel variasjon av temperaturen mellom disse og følgelig tillate mengden av Si produkt å økes. For transport av SiO faststoffet oppvarmet i den første varmebehandlingsapparaturen 31 til den andre

varmebehandlingsapparaturen 31a kan hver oppvarmingsbeholder 34 som inneholder SiO faststoffet i den første varmebehandlingsapparaturen 31 transporteres til den andre varmebehandlingsbeholderen 31a, isteden for å fjerne SiO faststoffet fra oppvarmingsbeholderen 34 av den første varmebehandlingsapparaturen 31 og å transportere det inn i oppvarmingsbeholderen 34a av den andre varmebehandlingsapparaturen 31a, som forklart ovenfor. Alternativt kan oppvarmingsbeholderen 34 og oppvarmingsbeholderen 34a være en enkelt integrert beholder, hvor SiO faststoffet transporteres internt.

EKSEMPLER

Eksempel 1:

Dette eksemplet er et tilfelle med fremstilling av Si av høy renhet ved oppvarming av fast SiO i et lukket reaksjonssystem.

En 20g porsjon av 99,999% rent SiO faststoffpulver med en partikkelstørrelse på ca. 0,1mm ble vakuuminnkapslet ved romtemperatur i en sfærisk beholder av kvarts av høy renhet med en ytre diameter på 40mm og en tykkelse på 5mm, og kvartssfæren ble underkastet infrarød oppvarming til 1500°C ved en temperaturøkningshastighet på 80°C/minutt, og deretter holdt ved 1500°C i 60 minutter.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet som finnes igjen i kvartssfæren etter avkjøling ble det funnet få tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. De sfæriske massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 6,3g, mens elementanalyse avslørte at de var Si med en renhet på 99,999%.

Reaksjonsresten bortsett fra Si massene var et meget sprøtt porøst faststoff, og elementanalyse avslørte at det bestod av ca. 99% SiO₂ og ca. 1% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger forskjellige fra Si og O, var renheten ca. 99,998%.

Dersom molforholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som 1 : x var x ca. 1,005. Med hensyn til endringer i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,05ppm, bor ved 0,1ppm og fosfor ved 0,1ppm. Reaksjonsresten forskjellig

fra Si massene inneholdt aluminium ved 1,45ppm, bor ved 1,42ppm og fosfor ved 0,1ppm.

Eksempel 2:

5 Dette eksemplet representerer et tilfelle hvor fast SiO først ble holdt i minst 10 minutter ved 1000⁰C eller høyere og under smeltepunktet av Si (1412⁰C), og deretter ble varmebehandlet ved en temperatur over smeltepunktet for Si.

10 Eksempel 1 ble gjentatt, idet den eneste forskjellen fra eksempel 1 var temperaturøkningsmønsteret: temperaturen ble hevet til 1200⁰C ved en hastighet på 80⁰C/minutt, deretter holdt ved 1200⁰C i 10 minutter, deretter hevet til 1500⁰C ved en hastighet på 80⁰C/minutt og endelig holdt ved 1500⁰C i 60 minutter.

15 Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet som finnes igjen i kvartssfæren etter avkjøling ble det funnet noen få tilnærmet sfæriske masser, som hver hadde en metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 6,35g.

De andre resultatene omfattende produktrenheten var lignende eksempel 1.

20

Eksempel 3:

25 Dette eksemplet representerer et tilfelle hvor fast SiO først ble holdt i mindre enn 10 minutter ved 1000⁰C eller høyere og under smeltepunktet for Si (1412⁰C), og ble deretter varmebehandlet ved en temperatur over smeltepunktet for Si.

30 Eksempel 1 ble gjentatt, idet den eneste forskjellen fra eksempel 1 var temperaturøkningsmønsteret: temperaturen ble hevet til 1200⁰C ved en hastighet på 80⁰C/minutt, deretter holdt ved 1200⁰C i 4 minutter, deretter hevet til 1500⁰C ved en hastighet på 80⁰C/minutt og endelig holdt ved 1500⁰C i 60 minutter.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet etterlatt i kvartssfæren etter avkjøling ble det funnet noen få tilnærmet sfæriske masser, hver med en

metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og ble funnet å ha en samlet masse på 6.3g, nøyaktig som i eksempel 1.

De andre resultatene innbefattende produktrenheten var lignende eksempel 1.

5

Eksempel 4:

Dette eksemplet representerer et tilfelle hvor fast SiO ble oppvarmet i en beholder med et trykkreduserende nålehull som i en type lukket system.

En 20g porsjon av massivt SiO faststoff av 99,999% renhet med en partikkelstørrelse på ca. 0,1mm ble plassert i en sfærisk kvartsbeholder av en høy renhet med en ytre diameter på 40mm og en tykkelse på 5mm og med et nålehull med diameter på 30µm, og vekten av hele kvartssfæren ble funnet å være 63,0414g. Kvartssfæren ble plassert i et ovnskammer med kontrollerbar atmosfære og infrarød oppvarming, og hele kammeret ble evakuert til nivå 10⁻⁶ Torr med en oljerotasjonspumpe og en diffusjonspumpe, hvorefter argon med en renhet på 99,9999% ble innført til en atmosfære. Evakuering- og argoninnføringsoperasjonen ble gjentatt totalt 3 ganger, og det indre av kvartssfæren og det indre av kammeret ble brakt til en atmosfære av argon. Argon ble deretter sirkulert ved 1 liter/minutt mens det ble opprettholdt i en atmosfære av argon i kammeret. Under disse betingelsene ble hele kvartssfæren underkastet infrarød oppvarming til 1500⁰C ved en temperaturøkningshastighet på 80⁰C/minutt, og deretter holdt ved 1500⁰C i 60 minutter. Etter avkjøling ble kvartssfæren undersøkt og funnet å ha absolutt ingen ekspansjon eller annen deformasjon, og dette antyder at den ekspanderte argon hadde unnslettet igjennom nålehullet i kvartssfæren under temperaturøkning og argon hadde trådt inn gjennom nålehullet av kvartssfæren under temperaturreduksjon derved var det indre trykket av kvartssfæren holdt ved den samme en atmosfære som utsiden av kvartssfæren under oppvarming. Vekten av hele kvartssfæren etter avkjøling var 62,7126g, hvilket var en vektreduksjon på 0,3288g. Dette tilskrives lekkasje av SiO gass fra nålehullet av kvartssfæren, hvilket resulterer i et tap på ca. 1,6% av SiO faststoffet.

30

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i kvartssfæren etter avkjøling ble det funnet noen få tilnærmet sfæriske masser, hver med en

metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 6,2g, mens elementanalyse avslørte Si med en renhet på 99,9999%.

Reaksjonsrest bortsett fra Si massene var et meget sprøtt porøst faststoff, og elementanalyse avslørte at det besto av ca. 99% SiO₂ og ca. 1% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger forskjellige fra SiO var renheten ca. 99,998%.

Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som x : 1 var x ca. 1,004. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,05ppm, bor ved 0,1ppm og fosfor ved 0,08ppm. Reaksjonsresten utover Si massene inneholdt aluminium ved 1,46ppm, bor ved 1,44ppm og fosfor ved 0,11ppm.

Eksempel 5:

Dette eksemplet representerer et tilfelle hvor fast SiO ble oppvarmet under sirkulering av en inert gass.

En 20g porsjon massivt SiO faststoff av 99,999% renhet med en størrelse på ca. 10mm ble plassert i et kvartsrør av høy renhet med en diameter på 20mm og mens det ble sirkulert argon med en renhet på 99,9999% ved 0,003 liter/minutt og en atmosfære, ble det underkastet infrarød oppvarming til 1500⁰C ved en temperaturøkningshastighet på 80⁰C/minutt, og deretter holdt ved 1500⁰C i 60 minutter.

Etter avkjøling ble vekten av innholdet av kvartsrøret målt til å være 19,5126g, hvilket var en vektreduksjon på 0,4874g. Dette tilskrives utslipp av SiO gass med argon, hvilket resulterer i et tap på ca. 2,4% av SiO faststoffet.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret ble det funnet noen få tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 6,0g, mens elementanalyse avslørte Si med en renhet på 99,9999%. Reaksjonsresten forskjellig fra Si massene var et meget sprøtt porøst faststoff, og elementanalyse avslørte at det bestod av ca. 95% SiO₂

og ca. 5% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger forskjellige fra Si og O var renheten ca. 99,998%.

Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som 1 : x var x ca. 0,998. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,05ppm, bor ved 0,1ppm og fosfor ved 0,07ppm. Reaksjonsrest forskjellig fra Si massene inneholdt aluminium ved 1,46ppm, bor ved 1,44ppm og fosfor ved 0,12ppm.

Sammenligningseksempel 1:

Dette sammenligningseksempel representerer et tilfelle hvor fast SiO ble oppvarmet ved under 1000⁰C.

SiO faststoffet ble varmebehandlet under de samme betingelsene som eksempel 5, bortsett fra at holdebetingelsene var 950⁰C, og vekten av innholdet etter avkjøling ble målt til fremdeles å være 20g, som viser ingen vekt-reduksjon.

Reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret viste ingen endring fra før varmebehandling, og vasking med flussyre oppløste hele mengden, hvilket indikerer ingen fremstilling av Si.

Eksempel 6:

Dette eksemplet demonstrerer at når fast SiO oppvarmes til over 1000⁰C fremstilles Si og renheten av Si som oppnås forbedres sammenlignet med renheten av det faste SiO utgangsmaterialet.

Eksempel 5 ble gjentatt, men SiO faststoffet ble varmebehandlet med holdetemperatur med 1050⁰C. Vekten av innholdet etter avkjøling ble målt til å være fremdeles 20g, hvilket viser ingen vekt-reduksjon.

Reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret viste ingen endring fra før varmebehandling, og vasking med flussyre etterlot en meget liten rest, som når den ble filtrert og samlet ble målt til å være totalt 4,9g og ved elementanalyse ble den identifisert som Si med en renhet på 99,9999%. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste

SiO utgangsmaterialet aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,05ppm, bor ved 0,1ppm og fosfor ved 0,07ppm.

5 **Eksempel 7:**

Dette eksemplet demonstrerer at når fast SiO oppvarmes ved under 1730⁰C fremstilles Si og renheten av Si som oppnås forbedres fremfor renheten av det faste SiO utgangsmaterialet.

10 En 20g porsjon av massivt SiO faststoff av 99,999% renhet med en størrelse på ca. 10mm ble plassert i et silisiumkarbidrør av høy renhet med en diameter på 20mm og under sirkulering av argon med en renhet på 99,999% ved 0,003 liter/minutt og i en atmosfære, ble det oppvarmet ved et induksjonsoppvarmet karbonrør til 1700⁰C ved en temperaturøkningshastighet på 80⁰C/minutt, og deretter holdt ved 1700⁰C i 60 minutter. Etter avkjøling ble vekten 15 av innholdet av silisiumkarbidrøret målt til å være 19,3586g, hvilket var en vektreduksjon på 0,6414g. Dette tilskrives utslipp av SiO gass med argon, hvilket resulterer i et tap på ca. 3,2% av SiO faststoffet.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i silisiumkarbidrøret ble det funnet noen få tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk 20 glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 5,8g, mens elementanalyse avslørte Si med en renhet på 99,9999%. Reaksjonsresten utover Si massene var et meget sprøtt, porøst faststoff, og elementanalyse avslørte at det bestod av ca. 93% SiO₂ og ca. 7% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger forskjellige fra SiO var renheten ca. 25 99,998%. Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som 1 : x var x ca. 1,01. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,05ppm, bor ved 0,1ppm og fosfor ved 0,05ppm. Reaksjonsresten utover 30 Si massene inneholdt aluminium ved 1,65ppm, bor ved 1,63ppm og fosfor ved 0,15ppm.

Sammenligningseksempel 2:

Dette sammenligningseksemplet demonstrerer at når fast SiO oppvarmes ved over 1730°C er den fremstilte mengden Si liten, og renheten av Si som oppnås er ikke forbedret utover renheten av det faste SiO utgangsmaterialet.

SiO faststoffet ble varmebehandlet under de samme betingelsene som eksempel 7, bortsett fra at holdetemperaturen var 1770°C, og etter avkjøling ble vekten av innholdet av silisiumkarbidrøret målt til å være 16,0411g, hvilket var en vektreduksjon på 3,9589g. Dette tilskrives utslipp av SiO gass med argon, hvilket resulterer i et tap på ca. 19,8% av SiO faststoffet.

Reaksjonsproduktet gjenværende i silisiumkarbidrøret avslørte glassaktige masser, og vasking med flussyre etterlot en meget liten rest, som når den ble filtrert og samlet ble målt til å være totalt 2,2g og ved elementanalyse ble den identifisert som Si med en renhet på 99,999%. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens disse forurensningene ble detektert i de samme mengdene i Si produktet.

Eksempel 8:

Dette eksemplet representerer et tilfelle hvor fast SiO ble varmebehandlet under sirkulering av en oksiderende gass.

En 20g porsjon av massivt SiO faststoff av 99,999% renhet med en størrelse på ca. 10mm ble plassert i et kvartsrør av høy renhet med en diameter på 20mm og mens det ble sirkulert nitrogen med en renhet på 99,999% og oksygen med en renhet på 99,9999% som en gassblanding i et forhold på 4 : 1 ved 0,003 liter/minutt i en atmosfære, det ble underkastet infrarød oppvarming til 1500°C med en temperaturøkningshastighet på 80°C/minutt, og deretter holdt ved 1500°C i 60 minutter.

Etter avkjøling ble vekten av innholdet av kvartsrøret målt til å være 19,8814g, hvilket var en vektreduksjon på 0,1186g. Dette tilskrives utslipp og tap av SiO gass med den blandede gassen, på tross av økningen i SiO faststoff ved partiell oksidasjon.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret ble det funnet få tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og funnet å ha en total masse på 5,8g, mens elementanalyse avslørte Si med en renhet på 99,9999%.

5 Reaksjonsresten utover Si massene var et meget sprøtt, porøst faststoff, og elementanalyse avslørte at det besto av ca. 91% SiO_2 og ca. 9% SiO faststoff og uttrykt ved forurensninger forskjellige fra Si og O var renheten ca. 99,998%.

Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO_2 representeres som 1 : x var x ca. 1,03. Med hensyn til endringer i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,04ppm, bor ved 0,08ppm og fosfor ved 0,06ppm. Reaksjonsresten utover Si massene inneholdt aluminium ved 1,40ppm, bor ved 1,39ppm og fosfor ved 0,12ppm.

Referanseeksempel 1:

Dette referanseeksemplet representerer et tilfelle hvori i molforholdet mellom Si og SiO_2 , 1 : x, x er større enn ca. 1,5.

20 En 20g porsjon av SiO pulver av 99,999% renhet med en midlere partikkelstørrelse på $1\mu\text{m}$ ble plassert i en kvartsrør av høy renhet med en diameter på 20mm, og under sirkulering av nitrogen med en renhet på 99,9999% og oksygen med en renhet på 99,9999% som en gassblanding i et forhold på 4 : 1 ved 2 liter/minutt og i en atmosfære, ble det underkastet infrarød oppvarming ved 1500°C ved en temperaturøkningshastighet på $80^\circ\text{C}/\text{minutt}$, og 25 deretter holdt ved 1500°C i 60 minutter.

Etter avkjøling ble vekten av innholdet av kvartsrøret målt til å være 21.2626g, hvilket var en vektøkning på 1,2626g. Dette tilskrives økning i SiO faststoffet ved partiell oksidasjon, på tross av utslipp av en del av SiO gassen med den blandede gassen.

30 Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret ble det funnet ca. 10 tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk glans og en diameter på ca. 2-10mm. Massene ble samlet og ble funnet å ha en samlet

masse på 4,8g, mens elementanalyse avslørte Si med en renhet på 99,9999%. Elementanalyse av reaksjonsresten utover Si massene avslørte at den besto av ca. 99% SiO₂ og ca. 1% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger utover Si og O var renheten ca. 99,998%.

5 Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som 1 : x var x ca. 1,58. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmaterialet aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,03ppm, bor ved 0,06ppm og fosfor ved 0,05ppm. Reaksjonsresten for-
10 skjellig fra Si massene inneholdt aluminium ved 1,21ppm, bor ved 1,20ppm og fosfor ved 0,11ppm.

Sammenlignet med eksempel 8 demonstrerer referanseeksempel 1 at når x er større en 1,5 i Si : SiO₂ molforholdet for 1 : x nedsettes mengden av Si fremstilt.

15

Eksempel 9:

Dette eksemplet representerer et tilfelle hvor fast SiO ble varmebe-
handlet under sirkulering av en reduserende gass. En 20g porsjon av massivt
SiO faststoff med 99,999% renhet med en størrelse på ca. 10mm ble plassert
20 i et kvartsrør av høy renhet med en diameter på 20mm og under sirkulering av hydrogen med en renhet på 99,9999% ved 0,003 liter/minutt og i en atmosfære, ble det underkastet infrarød oppvarming til 1500⁰C ved en temperaturøkningshastighet på 80⁰C/minutt, og deretter holdt ved 1500⁰C i 60 minutter. Etter avkjøling ble vekten av innholdet av kvartsrøret målt til å være 19,5124g,
25 hvilket var en vektreduksjon på 0,4879g. Dette tilskrives tømning av SiO gassen i hydrogen så vel som svak reduksjon av SiO faststoffet ved hjelp av hydrogen, men det var i det vesentlig insignifikant sammenlignet med eksempel 3 hvor argon ble sirkulert.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret ble
30 det funnet noen få tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk glans og en diameter på ca. 5-10mm. Massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 5,8g, mens elementanalyse avslørte Si i en renhet på 99,9999%. Elementanalyse av reaksjonsresten utover Si massene avslørte at den bestod

av ca. 90% SiO₂ og ca. 10% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger utover Si og O var renheten ca. 99,998%. Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som 1 : x var x ca. 0,99. Med hensyn til endringene i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmateriale aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 0,06ppm, bor ved 0,12ppm og fosfor ved 0,09ppm. Reaksjonsresten utover Si massene inneholdt aluminium ved 1,43ppm, bor ved 1,41ppm og fosfor ved 0,11ppm.

Referanseeksempel 2:

Dette referanseeksemplet representerer et tilfelle hvori i molforholdet mellom Si og SiO₂, 1 : x, x er mindre enn ca. 0,5.

En 2g porsjon av SiO pulver av 99,999% renhet med en midlere partikkelstørrelse på 1µm ble plassert i et kvartsrør av høy renhet med en diameter på 80mm, og under sirkulering av hydrogen med en renhet på 99,999% ved 300 liter/minutt og i en atmosfære, ble det underkastet infrarød oppvarming til 1500⁰C ved en temperaturøkningshastighet på 80⁰C/minutt, og deretter holdt ved 1500⁰C i 60 minutter. Etter avkjøling ble vekten av innholdet av kvartsrøret målt til å være 1,7398, hvilket var en vektreduksjon på 0,2602g. Dette tilskrives utslipp av SiO gass med hydrogen, så vel som reduksjon ved SiO faststoffet.

Ved undersøkelse av reaksjonsproduktet gjenværende i kvartsrøret ble det funnet ti tilnærmet sfæriske masser, hver med en metallisk glans og en diameter på ca. 1-5mm. Massene ble samlet og funnet å ha en samlet masse på 0,826g, mens elementanalyse avslørte Si med en renhet på 99,998%. Elementanalyse av reaksjonsresten utover Si massene avslørte at den bestod av ca. 88% SiO₂ og ca. 12% SiO faststoff, og uttrykt ved forurensninger utover Si og O, var renheten ca. 99,999%.

Dersom det molare forholdet mellom fremstilt Si og SiO₂ representeres som 1 : x var x ca. 0,45. Med hensyn til endringer i hver forurensningskonsentrasjon inneholdt det faste SiO utgangsmaterialet aluminium ved 1ppm, bor ved 1ppm og fosfor ved 0,1ppm, mens Si produktet inneholdt aluminium ved 1,31ppm, bor ved 1,32ppm og fosfor ved 0,15ppm. Reaksjonsresten utover Si

massene inneholdt aluminium ved 1,25ppm, bor ved 1,23ppm og fosfor ved 0,09ppm.

Sammenlignet med eksempel 9 demonstrerer dette referanseeksemplet at når x er mindre enn 0,5 i Si : SiO₂ molforholdet på 1 : x, opptrer et problem ved at forurensning konsentreres i Si produktet.

Eksempel 10:

Dette eksemplet demonstrerer at når det anvendes en apparatur med en plate for høytemperatur-forurensningsfjernelse fra C av lav renhet og silisium av lav renhet og en fast SiO-utvinnings kvartsplate holdt ved 950⁰C, er det mulig å oppnå fast SiO med en renhet på minst 100,000 ganger høyere enn utgangsmaterialet og den er meget effektiv for fjernelse av fosfor og bor.

En blanding av 20g av C av 98% renhet granulert til en partikkelstørrelse på ca. 1mm og 100g silisium av 97% renhet med en midlere partikkelstørrelse på ca. 0,2mm ble plassert i en reaksjonsbeholder av kvarts og oppvarmet til 1450⁰C i 40 minutter med infrarøde stråler under redusert trykk med en oljerotasjonspumpe. Den genererte gassen ble ført gjennom et kurvet rør hvorved temperaturen gradvis ble nedsatt fra 1450⁰C til 1020⁰C for å fjerne de høytemperatur-avsettende forurensningene, og deretter blåst på en høytemperatur-forurensningsfjernelsesplate holdt ved 1020⁰C, den ble blåst på en utvinningskvartsplate for fast SiO holdt ved 950⁰C og utløpsenden derav ble evakuert med oljerotasjonspumpen gjennom et gasskjølerør.

Etter avkjøling ble det kurvede røret og høytemperatur-forurensningsdannelsesplaten holdt ved høy temperatur undersøkt og funnet å ha avsetning av ca. 0,1g forurensninger utover elementært Si. Utvinningskvartsplaten for fast SiO hadde adhesjon av ca. 71g av et rødligbrunt glassformig stoff, og elementæranalyse derav identifiserte det som SiO faststoff med en renhet på 99,9999% eller høyere. C i utgangsmaterialet omfattet bor ved ca. 40ppm, fosfor ved ca. 50ppm, aluminium ved ca. 35ppm og jern ved ca. 70ppm, mens silisium omfattet bor ved ca. 30ppm, fosfor ved ca. 25ppm, aluminium ved ca. 150ppm og jern ved ca. 60ppm; jern og fosfor ble ikke detektert i det avsatte SiO faststoffet, men bor og aluminium ble detektert ved henholdsvis 0,08ppm og 0,1ppm. Gasskjølerøret hadde avsetning av ca. 0,05g forurensninger

utover elementært Si, og fosfor ble bare detektert ved en lokalitet fra 200-100°C i gasskjølerøret. Totalt få gram hvit rest forble i kvartsbeholderen.

Når 20g av det oppnådde SiO faststoffet ble varmebehandlet ved høy temperatur på samme måte som eksempel 1 ble det oppnådd ca. 6,3g Si med en renhet på 99,99999% eller høyere, uten noe fosfor eller jern detektert og med bor og aluminium detektert ved henholdsvis 0,007ppm og 0,003ppm.

Eksempel 11:

Dette eksemplet demonstrerer at når det anvendes en apparatur med en gradert temperaturavkjølingsdel er det mulig å oppnå fast SiO med en renhet på minst 100,000 ganger større enn utgangsmaterialet fra lavrenhets karbon og silisium av lav renhet, den er meget effektiv for fjernelse av fosfor og bor, og det er mulig å oppnå SiO faststoff i pulverform ved avkjøling.

En blanding av 20g C av 98% renhet granulert til en partikkelstørrelse på ca. 1mm og 100g av 97% renhet silisium med en midlere partikkelstørrelse på ca. 0,2mm ble plassert i en reaksjonsbeholder av kvarts og oppvarmet til 1450°C i 30 minutter med infrarøde stråler mens det ble sirkulert argon av høy renhet ved 10 liter/minutt. Den genererte gassen ble ført gjennom et 150cm langt kvartsrør, hvorved temperaturen gradvis ble nedsatt fra 1450°C til romtemperatur, og deretter sluppet ut. Ved undersøkelse etter avkjøling ble område av kvartsrøret som var oppvarmet til 1050-1000°C funnet å ha avsetning av ca. 70g av et okerfarget pulver, og elementanalyse derav identifiserte det som SiO faststoff med en renhet på 99,9999% eller høyere. C i utgangsmaterialet omfattet bor ved ca. 40ppm, fosfor ved ca. 50ppm, aluminium ved ca. 35ppm og jern ved ca. 70ppm, mens silisium omfattet bor ved ca. 30ppm, fosfor ved ca. 25ppm, aluminium ved ca. 150ppm og jern ved ca. 60ppm; jern og fosfor ble ikke detektert i det avsatte SiO faststoffet, men bor og aluminium ble detektert ved henholdsvis 0,07ppm og 0,08ppm. Totalt sett få gram av hvit rest forble i kvartsbeholderen. Seksjonen ved høyere enn 1050°C hadde ca. 0,5g av adhesjon og seksjonen ved lavere enn 1000°C hadde få gram adhesjon; intet elementært Si ble detektert deri ved elementanalyse, og fosfor ble detektert bare ved lokaliteten fra 250-150°C.

Når 20g av det oppnådde SiO faststoffet ble varmebehandlet ved høy temperatur på samme måte som eksempel 1 ble det oppnådd 6,3g Si med en renhet på 99,99999% eller høyere, uten noe fosfor eller jern detektert og med bor og aluminium detektert ved henholdsvis 0,005ppm og 0,002ppm.

5 Eksemplene og sammenligningseksemplene gjennomgått ovenfor demonstrerer, som allerede forklart i detalj, for utførelsen av oppfinnelsen, at oppvarming av SiO faststoff ved en temperatur fra 1000⁰C til 1730⁰C forbedrer renheten av det oppnådde Si ved en faktor på 10 eller mer.

De demonstrerer også at område på $1,5 \geq x \geq 0,5$ er foretrukket hvor
10 $1 : x$ er definert som molforholdet for fremstilt Si og SiO₂. Dette skyldes at når x er større enn 1,5 er renheten av det oppnådde Si som ventet, men utbytte viser tendens til å være mindre, og derfor er x fortrinnsvis ikke større enn 1,5, mens når x er mindre enn 0,5 oppnås ingen forbedring i renheten av det oppnådde Si, og derfor er x fortrinnsvis 0,5 eller større.

15 Videre er det, ved først å fremstille SiO med spesielt høy renhet som utgangsmateriale og deretter anvende det for å fremstille Si, mulig å oppnå Si av enda høyere renhet.

Som forklart ovenfor kan foreliggende oppfinnelse anvendes for å fremstille Si av høy renhet på enkel og billig måte. Den tilveiebringer en
20 fremgangsmåte som muliggjør billig fremstilling av Si med en renhet på ca. 99,999% eller høyere som kan anvendes for solcellebatterier. Generelt er det ekstremt få tilfeller hvori bestanddeler i form av elementære metaller separeres ved enkel oppvarming av metalloksider, så som SiO anvendt for foreliggende oppfinnelse, og her kan det oppnådde Si bringes til høyere renhet
25 enn det faste SiO utgangsmaterialet. Oppfinnelsen er også en meget effektiv prosess mot forurensninger så som fosfor og bor som er vanskelige å fjerne ved størknende fremstilling ved anvendelse av segregeringskoeffisienter, og den tillater fjernelse av i det vesentlige alle forurensninger ved hjelp av damptrykkforskjeller og temperaturgradienter for avsetningsseksjonene.

PATENTKRAV

1. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet,
karakterisert ved at fast silisiummonoksid SiO oppvarmes ved en
temperatur på minst 1000°C og ikke høyere enn 1730°C, for en disproporsjon-
eringsreaksjon hvori nevnte faste SiO dekomponeres til flytende eller fast
silisium, Si, og fast silisiumdioksid, SiO₂, og det fremstilte Si separeres fra
SiO₂ og/eller SiO.
2. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
karakterisert ved at SiO faststoffet oppvarmes til en temperatur på
minst smeltepunktet for Si og under 1730°C.
3. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 2,
karakterisert ved at SiO faststoffet oppvarmes til en temperatur på
minst smeltepunktet for Si og under 1730°C, og det fremstilte flytende Si
separeres i flytende form fra det faste SiO og/eller SiO₂.
4. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
karakterisert ved at det faste SiO holdes oppvarmet ved en
temperatur på minst 1000°C og under smeltepunktet for Si, og deretter opp-
varmes ved en temperatur på minst smeltepunktet for Si og under 1730°C.
5. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
karakterisert ved at reaksjonen utføres under betingelser slik at
uttrykt ved det molare forholdet mellom Si og SiO₂ produsert ved den nevnte
disproporsjoneringsreaksjonen representert ved 1:x, tilfredsstiller x ulikheten
 $1,5 \geq x \geq 0,5$.
6. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 5,
karakterisert ved at reaksjonssystemet er i det vesentlig lukket
under disproporsjoneringsreaksjonen slik at ny atmosfæregass ikke kan
tilføres til reaksjonssystemet, for å forhindre fordampning av nevnte faste SiO.

7. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
karakterisert ved at strømningshastigheten for en atmosfæregass
tilført til reaksjonssystemet under disproporsjoneringsreaksjonen kontrolleres
5 for å realisere det nevnte molforholdet for Si og SiO₂ på 1 : x ($1,5 \geq x \geq 0,5$).
8. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 7,
karakterisert ved at atmosfæregassen tilført til reaksjonssystemet
omfatter en oksiderende gass, og tilstrømningshastigheten til den oksiderende
10 gassen kontrolleres slik at det nevnte molforholdet for Si og SiO₂ på 1 : x
tilfredsstiller ulikheten $1,5 \geq x \geq 1,0$.
9. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 7,
karakterisert ved at atmosfæregassen tilført til reaksjonssystemet
15 omfatter en reduserende gass, og strømningshastigheten av den reduserende
gassen kontrolleres slik at det nevnte molforholdet mellom Si og SiO₂ på 1 : x
tilfredsstiller ulikheten $1,0 \geq x \geq 0,5$.
10. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
20 karakterisert ved at det faste SiO er i form av partikler med midlere
partikkelstørrelse på 1 μm – 5 mm.
11. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
karakterisert ved at forurensningskonsentrasjonen av det fremstilte
25 Si ikke er mer enn 1/10 av forurensningskonsentrasjonen av det faste SiO.
12. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1,
karakterisert ved at forurensningskonsentrasjonene av fosfor og
bor i det fremstilte Si er lavere enn forurensningskonsentrasjonene av fosfor
30 og bor i nevnte faste SiO.

13. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1, karakterisert ved at nevnte Si som oppnås underkastes ytterligere høyrensing ved hjelp av en størknende renseprosess.

5 14. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 1, karakterisert ved at SiO faststoffet oppnås ved en fremgangsmåte hvorved en utgangsblanding av karbon C, silisium Si eller ferrosilisium, eller en kombinasjon derav med SiO₂ oppvarmes for å generere SiO gassholdig gass, og nevnte SiO-holdige gass avkjøles for å fremstille fast SiO.

10

15. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 14, karakterisert ved at under avkjøling av den nevnte SiO-holdige gassen, i en første sone av en første temperatur som er ved eller over avsetningstemperaturen for fast Si, de faste forurensningene som kondenserer og avsettes ved den første temperaturen først fjernes, fast SiO avsettes deretter i en andre sone av en andre temperatur som er innenfor område på ikke høyere enn avsetningstemperaturen for fast SiO og minst 300°C, og SiO avsatt i nevnte andre sone anvendes som det faste SiO utgangsmateriale for disproporsjoneringsreaksjonen.

20

16. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 15, karakterisert ved at avkjølingen av den SiO-holdige gassen utføres ved å innføre den SiO-holdige gassen ved høytemperaturløpet av en reaksjonsapparat med en temperaturgradient fra høy temperatur til lav temperatur og å transportere den til lavtemperaturløpet derav.

25

17. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 14, karakterisert ved at mengden av forurensninger i nevnte fremstilte faste SiO ikke er mer enn 1/1000 sammenlignet med mengden av forurensninger annet enn Si og O, i karbonet C, silisium Si eller ferrosilisium, eller kombinasjoner derav, og i SiO₂ i nevnte utgangsblanding.

30

18. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 14,
karakterisert ved at mengden av fosfor P i karbonet C, silisium Si
eller ferrosilisium, eller kombinasjoner derav og mengden av fosfor P i SiO_2 ,
i utgangsblandingen, begge er 1 ppm eller mindre.
- 5
19. Fremstillingsprosess for Si av høy renhet ifølge krav 14,
karakterisert ved at den SiO-holdige gassen raskt avkjøles for å
fremstille nevnte faste SiO i partikkelform.
- 10
20. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet,
karakterisert ved at den omfatter en termisk reaksjonsdel som
inneholder og oppvarmer utgangsmaterialene for å generere en SiO gass-
holdig gass, en avkjølingsdel for SiO-holdig gass som avkjøler den SiO gass-
holdige gassen fremstilt i den termiske reaksjonsdelen for å kondensere og
15 avsette SiO, og en termisk dekomponeringsdel som inneholder og oppvarmer
SiO faststoffet fremstilt i nevnte SiO gassholdige gassavkjølingsdel for på dis-
proporsjonerende måte å dekomponere det til Si og SiO_2 .
- 20
21. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 20,
karakterisert ved at avkjølingsdelen for nevnte SiO gassholdige
gass har en temperaturgradient.
- 25
22. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 20,
karakterisert ved at nevnte avkjølingsdel for SiO gassholdige gass
har et SiO faststoffavsetningsområde hvor SiO avsettes fra nevnte SiO
gassholdige gass, og et forurensningsfjernende område mellom nevnte
termiske reaksjonsdel og avsetningsområde for SiO faststoff, hvor
forurensningene som kondenserer og avsettes ved en temperatur over
avsetningstemperaturen for SiO kondenseres og avsettes fra nevnte SiO
30 gassholdige gass og fjernes.

23. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 20,
karakterisert ved at avkjølingsdelen for nevnte SiO gassholdige
gass har en mekanisme som avkjøler nevnte SiO gassholdige gass ved
adiabatisk ekspansjon eller har en mekanisme som avkjøler den SiO
5 gassholdige gassen ved innføring av en kjølegass dertil, hvorved SiO faststoff
i pulverform avsettes fra nevnte SiO gassholdige gass, og har også pulver
utvinningsinnretninger som utvinner nevnte SiO faststoff.

24. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 20,
10 karakterisert ved at den termiske dekomponeringsseksjonen har et
ekstraksjonsutløp ved den nedre enden av en varmebehandlingsbeholder
hvor i nevnte SiO faststoff oppvarmes, for å trekke ut det smeltede Si.

25. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 20,
15 karakterisert ved at den termiske dekomponeringsseksjonen har
en varmebehandlingsbeholder for fast SiO og et flertall av oppvarmingssek-
sjoner med uavhengig innstillbare oppvarmingstemperaturer, og også har en
transportmekanisme som transporterer SiO faststoffet mellom nevnte
oppvarmingsseksjoner.

26. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 25,
20 karakterisert ved at den nevnte varmebehandlingsbeholderen har
et flertall av soner hvis oppvarmingstemperaturer innstilles uavhengig ved
hjelp av nevnte flertall av oppvarmingsseksjoner og har en mekanisme som
25 transporterer SiO faststoffet mellom disse sonene.

27. Fremstillingsapparat for Si av høy renhet ifølge krav 25,
30 karakterisert ved at den har en mekanisme som transporterer
nevnte varmebehandlingsbeholder mellom nevnte flertall av oppvarmings-
seksjoner.

28. Fremstillingsapparat for fremstilling av Si med høy renhet ifølge krav 27,

karakterisert ved at det anvendes et flertall av nevnte varmebehandlingsbeholdere, og det er tilveiebrakt en mekanisme som transporterer SiO faststoffet fra nevnte varmebehandlingsbeholder anbrakt i en av nevnte flertall av oppvarmingsseksjoner til nevnte varmebehandlingsbeholder anbrakt i en annen oppvarmingsseksjon av nevnte flertall av oppvarmingsseksjoner.

Fig.1

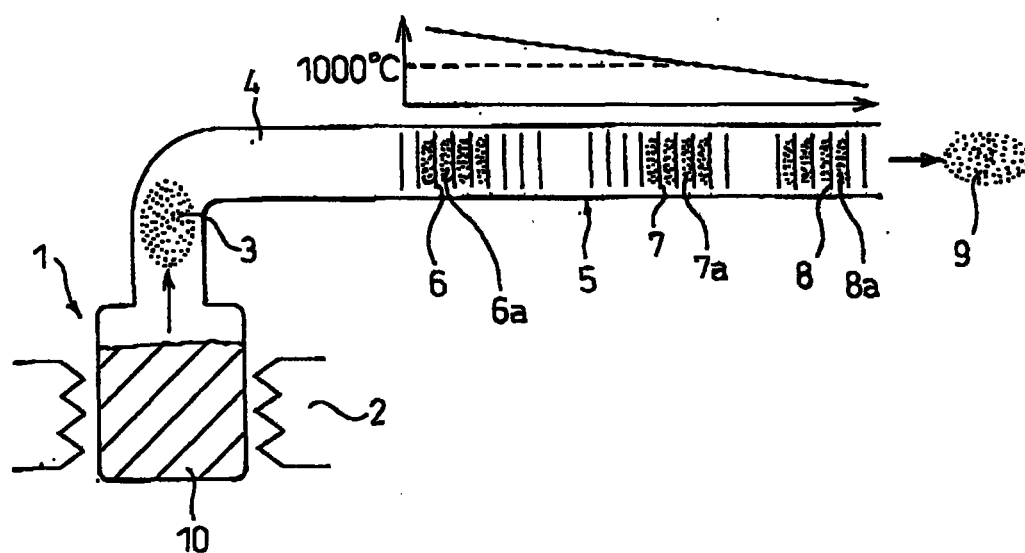


Fig.2

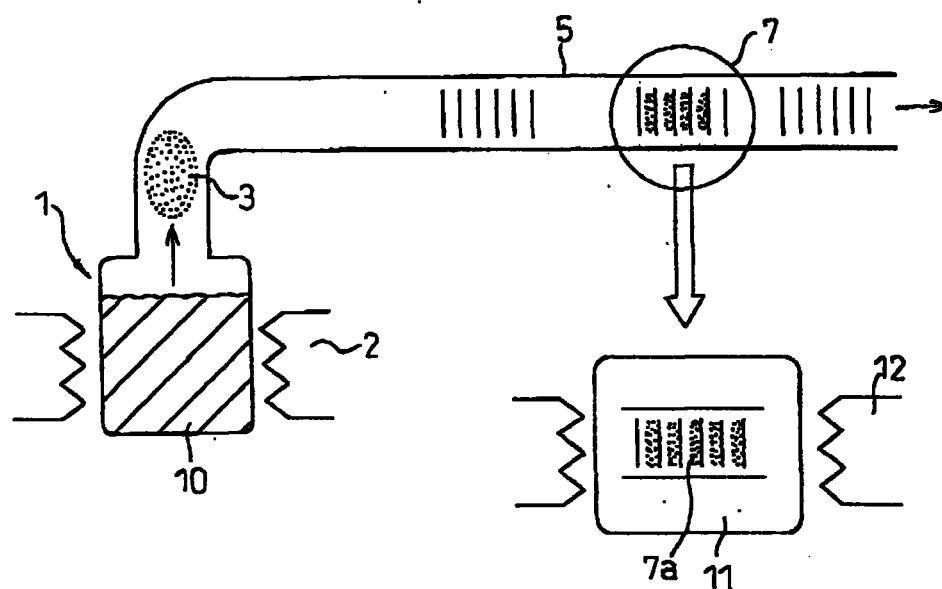


Fig.3

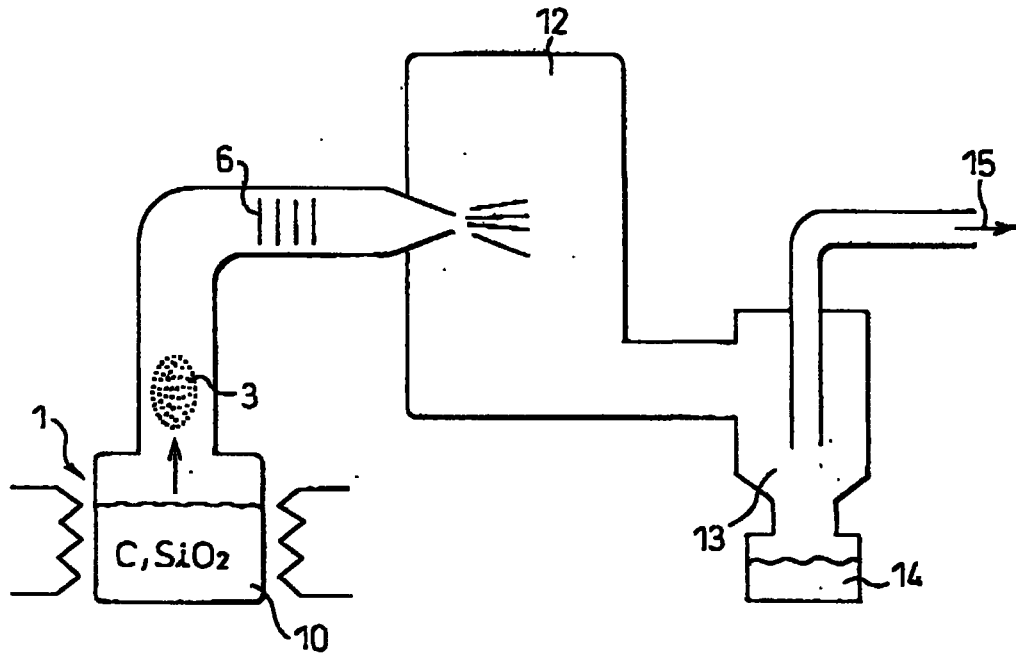


Fig.4

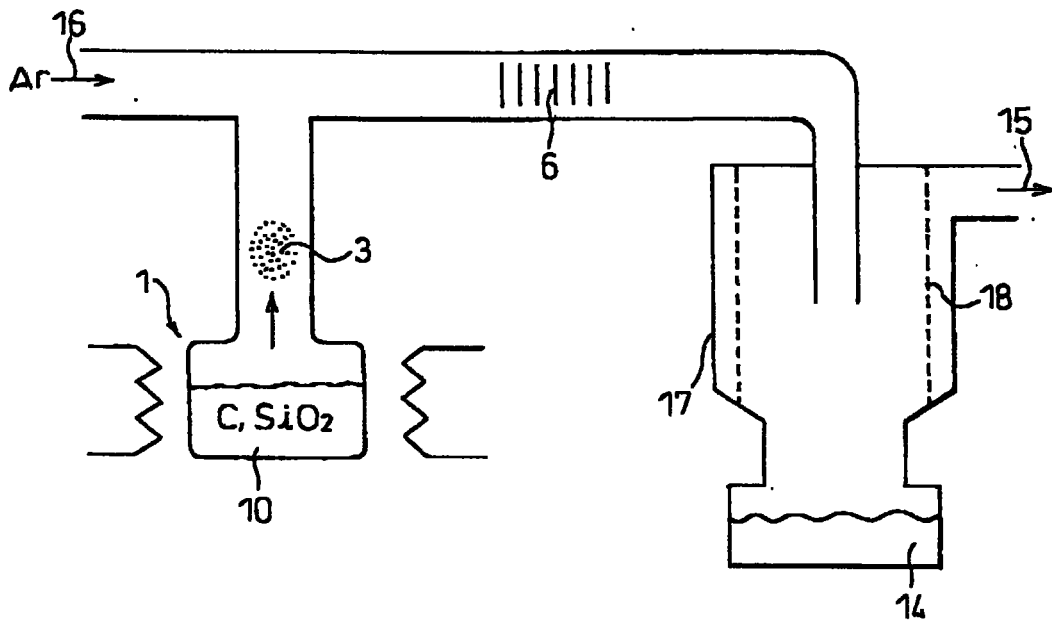


Fig.5

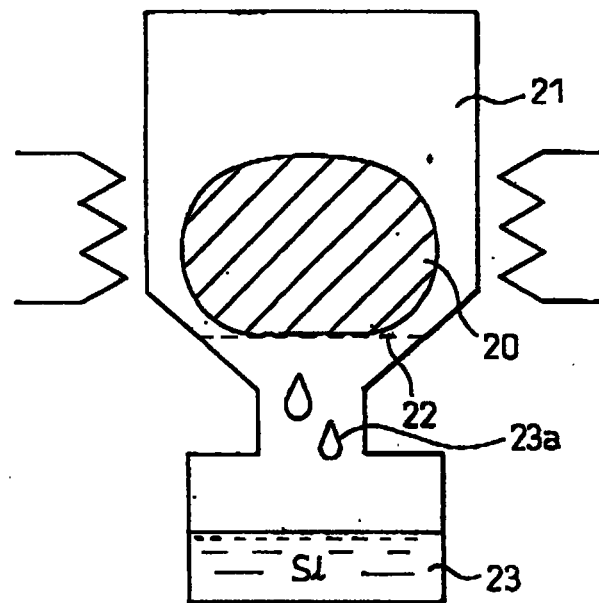


Fig.6

