



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 390**

51 Int. Cl.:
C01B 33/037 (2006.01)
C01B 33/025 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02767591 .7**
86 Fecha de presentación : **22.07.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1409406**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Silicio metalúrgico de pureza media y procedimiento de elaboración.**

30 Prioridad: **23.07.2001 FR 01 09788**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

73 Titular/es: **FERROPEM**
517 avenue de la Boisse
73000 Chambéry, FR

72 Inventor/es: **Baluais, Gérard y**
Caratini, Yves

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

DESCRIPCIÓN

Silicio metalúrgico de pureza media y procedimiento de elaboración.

5 Campo de la invención

La invención se refiere a un silicio metalúrgico de pureza media destinado a servir de materia prima para la fabricación de silicio de calidad electrónica o de calidad fotovoltaica. La invención se refiere asimismo al procedimiento de elaboración de este material.

10 Estado de la técnica

Las utilizaciones del silicio son múltiples y requieren, cada una, unas especificaciones particulares. Para las aplicaciones electrónica y fotovoltaica que exigen unos niveles de pureza elevados, la hilera de producción de los productos acabados tales como las células fotoeléctricas o los paneles solares, comprende una etapa de elaboración de silicio puro a partir de un material de base, que es esencialmente un silicio con un bajo contenido en boro y fósforo.

Los productos desclasificados obtenidos de la fabricación de silicio electrónico han constituido durante bastante tiempo la principal fuente de silicio fotovoltaico, pero esta fuente ha resultado insuficiente para suministrar la demanda creciente del mercado. Esto obliga a orientarse hacia otras fuentes de silicio, como el silicio metalúrgico elaborado por reducción carbotérmica de la sílice en horno de arco sumergido, cuya calidad se puede mejorar mediante diversos tratamientos de afinado en metalurgia secundaria, por ejemplo el afinado con cloro descrito en la patente EP 0 720 967 (Pechiney Electrometallurgie). Se fabrica así un silicio que puede responder a unas especificaciones tales como por ejemplo (% en peso):

hierro <0,30%	calcio <0,10%	aluminio <0,30%
boro: 20 a 50 ppm	fósforo: 20 a 100 ppm.	

El contenido en fósforo depende mucho de los reductores utilizados. Con el carbón vegetal, se puede obtener fácilmente silicio cuyo contenido en fósforo se sitúa alrededor de 50 ppm; este tipo de silicio es utilizado mayormente en la fabricación de las siliconas. Con los reductores fósiles, se puede producir un silicio cuyo contenido en fósforo es inferior a 25 ppm, y cuya principal aplicación es la fabricación de las aleaciones de aluminio-silicio. Sin embargo estas dos calidades siguen permaneciendo muy alejadas del nivel de pureza requerido para las aplicaciones electrónica y fotovoltaica.

La solidificación segregada, que ya es conocida desde hace mucho tiempo permite en el caso del silicio, bajar los contenidos en impurezas de numerosos elementos. Sin embargo esta técnica es ineficaz para alcanzar los niveles de pureza solicitados en boro y fósforo partiendo de las dos calidades indicadas más arriba.

Así, bajo la presión de una demanda creciente del mercado, se ha iniciado un importante esfuerzo de investigación para elaborar un silicio con un bajo contenido en boro y fósforo a partir de silicio metalúrgico, utilizando en particular la purificación de silicio fundido bajo plasma.

La patente FR 2585690 de Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques describe un afinado en dos tiempos, que comprende una fusión bajo plasma con, como gas plasmágeno, una mezcla hidrógeno-argón, y a continuación un afinado bajo plasma con, como gas, una mezcla hidrógeno-argón-oxígeno.

La patente EP 0.459.421 (Kawasaki Steel) describe el afinado del silicio por plasma en crisol síliceo, o revestido de un relleno refractario silicioso, utilizando como gas plasmágeno un gas inerte al que se le ha añadido 0,1 a 10% de vapor de agua, y, de manera facultativa, polvo de sílice en una proporción inferior a 1 kg de sílice por Nm³ de gas.

La patente FR 2.772.741 del CNRS describe un afinado de silicio líquido con una mezcla gaseosa cloro-hidrógeno-vapor de agua.

Estas técnicas de tratamiento bajo plasma han sido concebidas a escala de laboratorio y su transposición a escala industrial resulta difícil debido a las dificultades técnicas encontradas para construir unas herramientas de mayor tamaño. Así la invención tiene como objetivo obtener un silicio de pureza media con un bajo contenido en boro y fósforo a partir de silicio metalúrgico permaneciendo en las técnicas de la electrometalurgia.

Objeto de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un silicio de pureza media que comprende:

- la elaboración, por reducción carbotérmica de la sílice en horno eléctrico de arco sumergido, de un silicio con bajo contenido en boro, utilizando unos reductores con un contenido en boro <2 ppm y que presentan una superficie específica media ponderada 5 comprendida entre 20 y 40 m²/g, estando la densidad de la potencia utilizada, expresada por la relación $(P_e/D_0^3)/3$, comprendida entre 2 y 3 MW/m³,

ES 2 298 390 T3

- el afinado de silicio líquido con oxígeno o cloro,
- el tratamiento del silicio afinado a presión reducida de 10 a 100 Pa con inyección de gas neutro,
- una solidificación segregada.

Esta solidificación segregada puede, si es necesario, ser reiterada después de una nueva fusión, por ejemplo en horno de inducción.

Descripción de la invención

Las técnicas habituales de afinado utilizadas en electrometalurgia no permiten reducir de manera significativa el contenido en boro y silicio. Por esta razón, el solicitante ha tenido la idea de fabricar un silicio con un bajo contenido en boro seleccionando simplemente unas materias primas adecuadas para realizar la reducción carbotérmica de la sílice en horno eléctrico.

Esta vía, por simple que pueda parecer, no ha sido utilizada hasta ahora puesto que presenta una dificultad mayor: no se conocen reductores con bajo contenido en boro que presenten una reactividad suficiente para permitir su empleo en un horno eléctrico.

Para el cuarzo, basta con seleccionar el material sobre la base de los criterios habituales conocidos por el experto en la materia, por ejemplo un contenido en SiO_2 superior al 98% y un contenido en elementos alcalinos tan bajo como sea posible, criterios a los que se añade un contenido en boro inferior en a 5 ppm.

La dificultad se sitúa a nivel de la elección de los reductores. Se deben seleccionar obligatoriamente uno o varios reductores que puedan ser utilizados en mezcla con un contenido en boro inferior a 2 ppm, y preferentemente inferior a 1 ppm. Numerosos coques de petróleo, así como ciertos coques de brea responden a esta especificación, pero todos estos productos tienen en común el ser poco reactivos en un horno eléctrico, y ninguno de ellos permite un funcionamiento normal del horno eléctrico en el caso de una reducción carbotérmica de la sílice para llegar al silicio.

Analizando este problema más de cerca, el solicitante ha constatado que se podía poner remedio a este inconveniente a condición de trabajar con unos reductores que presentan una superficie específica, medida después de una pirólisis a 1.000°C, comprendida entre 20 y 40 m²/g.

El método de control de la superficie específica de los reductores es exclusivamente una medición mediante la técnica B.E.T. realizada sobre el reductor en su granulometría de origen después de 24 h de secado en estufa a 110°C, y después desgasificación al vacío. Se realiza la adsorción a 20°C con gas amoníaco seco; estableciéndose el equilibrio entre la fase adsorbida y la fase gaseosa con una cinética lenta, cada medición es realizada después de 24 h de espera.

Este método es aplicable directamente a los coques y a los carbones vegetales; para las hullas y los carbones fósiles, es imprescindible una coquefacción previa a 1.000°C.

Este método da los siguientes resultados:

- en los carbones vegetales: aproximadamente 125 m²/g
- en los coques más reactivos conocidos: de 80 a 140 m²/g
- en las hullas coqueificables: aproximadamente 80 m²/g
- en los coques de altos hornos: de 40 a 50 m²/g
- en los carbones no coqueificables: de 20 a 40 m²/g
- en los coques de petróleo: de 15 a 25 m²/g
- en los carbones de brea: de 1 a 4 m²/g

En un horno de reducción dimensionado geométricamente y regulado eléctricamente según las reglas clásicas conocidas por el experto en la materia, y utilizando unos reductores de una superficie específica aproximada de 80 m²/g, la fabricación del silicio se acompaña de una formación importante de humos, del orden de 350 kg de humos por tonelada de silicio y de una formación de carburo de silicio del orden de 12 kg por tonelada de silicio. Esta fabricación se acompaña asimismo de la formación de aproximadamente 50 kg de escoria por tonelada de silicio, lo que por lo general basta para arrastrar en la colada el carburo de silicio formado.

Con unos reductores con una menor superficie específica y por lo tanto menos reactivos, la situación se degrada rápidamente. La cantidad de humos aumenta hacia unos valores elevados; las cantidades de carburo de silicio aumentan también y como la escoria producida ya no es la suficiente para su evacuación, se produce una acumulación en el horno y una reducción del volumen útil del horno, lo que acelera la degradación de la situación.

ES 2 298 390 T3

El solicitante ha constatado que se podían utilizar sin embargo unos reductores con una superficie específica menor, en un margen de 20 a 40 m²/g, a condición de modificar los parámetros de funcionamiento habituales del horno de silicio. Esta modificación consiste en bajar la potencia eléctrica P_e aplicada en el horno y en aumentar el diámetro de los electrodos D_0 . En efecto la cinética impuesta al sistema químico evoluciona *grosso modo* como la relación P_e/D_0^3 , o más exactamente como el tercio de esta relación, comprendiendo los hornos de tres fases tres electrodos, mientras que su aptitud a seguir la cinética impuesta evoluciona como la superficie específica media ponderada S de la mezcla de los reductores utilizados. Esta superficie media ponderada se calcula haciendo la suma $\sum(\alpha_i s_i)$ de los n reductores utilizados, representando α_i el porcentaje de carbono fijo aportado por el i ésimo reductor que entra en la composición de la mezcla de reductores. Por lo tanto se puede compensar el descenso de S mediante el descenso de P_e y un aumento de D_0 , aceptando al mismo tiempo una cantidad de humos más elevada que de costumbre, pero muy inferior a la que habría manteniendo P_e y D_0 constantes.

Aunque con los parámetros habituales de regulación de los hornos, una fabricación de silicio requiere una superficie específica media de los reductores $S > 60$ m²/g y una relación $(P_e/D_0^3)/3$ comprendida entre 4 y 5 MW/m³, se pueden utilizar unos reductores de superficie específica S comprendida entre 20 y 40 m²/g a condición de tener una relación $(P_e/D_0^3)/3$ comprendida entre 2 y 3 MW/m³. La reducción carbotérmica de la sílice realizada en estas condiciones, viene acompañada de un rendimiento en boro de aproximadamente 45 y 50%.

En esta fase del procedimiento, el silicio líquido obtenido presenta el siguiente análisis:

Fe < 0,30% Ca: 0,5 a 1% Al: 0,3 a 0,5%

Boro: 1 a 10 ppm Fósforo: 10 a 25 ppm

El contenido relativamente bajo en fósforo obtenido obedece al hecho de que no se utilizan ni madera ni carbón vegetal. Asimismo se puede observar que las materias primas con bajos contenidos en boro tienen asimismo a menudo bajos contenidos en titanio.

La siguiente etapa consiste en un tratamiento de afinado. El silicio líquido elaborado en el horno es colado en bolsas, en donde es objeto de un afinado oxidante realizado mediante inyección de oxígeno o cloro. Al término de este afinado, el silicio líquido obtenido presenta el siguiente análisis:

Fe < 0,3% Ca: 0,1% Al: 0,3%

Boro: 1 a 10 ppm Fósforo: 10 a 25 ppm

Los contenidos en hierro y titanio se ven poco afectados por este afinado.

La bolsa de silicio es tratada a continuación a presión reducida simultáneamente con inyección de un gas neutro, por ejemplo argón; se trata de mantener por encima del silicio líquido una presión inferior a 100 Pa, y preferentemente inferior a 30 Pa. El descenso del título en fósforo sigue una exponencial decreciente del tipo: $P = P_0 \text{Exp}(-kt)$. Expresando "t" en minutos, se obtiene un valor de k de aproximadamente 0,07.

Basta con escoger el tiempo de tratamiento en función del contenido en fósforo de silicio a tratar. Un tratamiento de 15 minutos puede ser suficiente para obtener un silicio líquido con un título en fósforo de menos de 10 ppm. Este tratamiento contribuye asimismo a bajar el contenido en oxígeno, que es eliminado parcialmente en forma de SiO.

Los otros elementos son poco afectados por este tratamiento, que en particular no permite bajar de forma significativa el contenido en calcio, metal que por otra parte es bastante volátil.

Por último, la última etapa del procedimiento consiste en solidificar el silicio a una velocidad controlada, por ejemplo en un horno de reverbero, de manera que provoca una segregación de las impurezas que se concentran en el líquido residual. Separando sólido y líquido a aproximadamente media solidificación, se obtiene de 48 a 52% de silicio sólido con menos de 500 ppm de elementos metálicos, y un silicio líquido residual que puede contener de 0,5 a 1% de elementos metálicos.

El enfriamiento de la masa colada es controlado para limitar la velocidad de progresión del frente, que debe permanecer inferior a $2 \cdot 10^{-5}$ m/s y preferentemente a 10^{-5} m/s.

Se puede proceder a continuación a una nueva fusión por lotes bajo una atmósfera neutra, por ejemplo de argón, en un horno eléctrico, preferentemente de inducción, del silicio sólido con menos de 500 ppm de elementos metálicos, en un crisol caliente clásico, o bien de carbono, de grafito, o de carburo de silicio, o bien con un relleno refractario constituido por silicio sinterizado. El generador eléctrico que alimenta el horno a inducción trabaja a unas frecuencias que dependen del diámetro del crisol, y que están comprendidas típicamente entre 500 y 5.000 Hz. Se conserva un pie de baño después de cada colada para facilitar el arranque de la siguiente operación.

ES 2 298 390 T3

Se procede a continuación a la colada bajo una atmósfera inerte controlada en una lingotera en donde se realiza una segunda operación de solidificación segregada; el enfriamiento de la masa colada es controlado para, en esta fase del procedimiento, limitar la velocidad de progresión del frente que debe permanecer inferior a 10^{-5} m/s y preferentemente inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ m/s.

El nivel de pureza del silicio sólido separado depende del rendimiento escogido eliminando una fracción de silicio líquido más o menos importante según sea que se vierta el silicio líquido residual después de un tiempo de mantenimiento más o menos largo.

Al término de esta segunda segregación, se puede obtener así un silicio sólido con menos de 300 ppm de impurezas metálicas, que representan 80 a 86% de la masa tratada durante esta segunda segregación, estando la proporción restante de silicio líquido, enriquecido con elementos metálicos, comprendida entre 14 y 20%.

El conjunto de la hilera permite entonces preparar aproximadamente 48 a 52% de silicio que contiene de 0,5 a 1% de impurezas metálicas, 7 a 10% de silicio que contiene de 500 a 1500 ppm de impurezas metálicas, y 40 a 43% de silicio de pureza media según la invención.

El consumo de energía es de aproximadamente 2.000 kWh/t de silicio de pureza media, a la que hay que añadir 16.000 kWh/t necesarios para la elaboración del material de base en un horno de tamaño industrial, lo que da un total del orden de 18.000 kWh/t para el silicio de pureza media obtenido.

El silicio de pureza media obtenido mediante este procedimiento presenta la siguiente composición:

Boro: 1 a 10 ppm; Fósforo/Boro entre 0,5 y 1,5;

Total de impurezas: 100 a 400 ppm.

Total de impurezas metálicas: 30 a 300 ppm, Fe: 10 a 200 ppm,

Carbono: 20 a 50 ppm; Oxígeno: 50 a 100 ppm

Calcio: 5 a 30 ppm; Aluminio: 3 a 30 ppm; Titanio: 2 a 20 ppm.

También se puede mejorar la calidad del silicio obtenido colando de nuevo más líquido durante la primera o la segunda segregación en detrimento del rendimiento y obtener por ejemplo, con un rendimiento 2/3 de sólido y 1/3 de líquido, un silicio que responde al análisis:

Boro 1 a 10 ppm; Fósforo/Boro entre 0,5 y 1,5;

Total de impurezas: 100 a 300 ppm,

Total de impurezas metálica: 30 a 200 ppm, Hierro = 10 a 40 ppm;

Carbono: 10 a 30 ppm; Oxígeno: 20 a 50 ppm;

Calcio: 5 a 20 ppm; Aluminio: 5 a 20 ppm; Titanio: 2 a 10 ppm.

El conjunto de la hilera permite entonces separar sobre una producción de sílice carbotérmica: aproximadamente 48 a 52% de silicio que contiene de 0,5 a 1% de impurezas metálicas, 16 a 18% de silicio que contiene de 500 a 1500 ppm de impurezas metálicas, y 32 a 34% de silicio según la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se han realizado varios ensayos de reducción de la sílice por carbotermia en un horno de 100 kW que funciona con corriente continua a 5 kA, con un electrodo precocido de carbono de un diámetro de 350 mm, es decir con una densidad de potencia calculada $1/3 P_e/D_0^3$ de 2,3 MW/m³.

Un ensayo con un coque de brea de una granulometría comprendida entre 2 y 7 mm que presentaba a simple vista macroporosidades importantes, pero que ha proporcionado por el método BET con amoníaco una superficie específica de 2 m²/g, ha terminado de manera catastrófica con el bloqueo completo del horno en menos de 48 h por acumulación de SiC sólido.

Una serie de ensayos con diferentes coques de petróleo han permitido situar próximo a los 20 m²/g el umbral de reactividad necesario para que el horno funcione de forma permanente.

ES 2 298 390 T3

Ejemplo 2

Los ensayos siguientes han sido realizados en un horno trifásico de 100 kW equipado de electrodos precocidos de un diámetro de 250 mm.

Los análisis de los elementos de bajo contenido, han sido realizados por ICP (inducted coupled plasma).

La carga del horno estaba constituida por:

- un lote de cuarzo con un contenido en boro de 3 ppm,
- coque de petróleo con un calibre de 6 a 12 mm y una superficie específica de 27 m²/g, para el que el contenido en boro era inferior al mínimo detectable (0,5 ppm).

Regulado con un $C_3 = I/P_e^{2/3}$ de 9,5 (I es la intensidad en kA en los electrodos, C_3 la constante de regulación del horno), este horno da habitualmente un rendimiento térmico del 45% contra un 75 a un 85% para un horno industrial en la gama de 10 MW a 20 MW.

Los resultados han sido los siguientes:

Energía: 29.300 kWh/t, lo que daría 16.470 kWh/t para un rendimiento térmico del 80%.

Consume de sílice: 3.680 kg/t.

Análisis del silicio respecto a la producción bruta del horno:

Boro: 5 ppm, Fósforo: 18 ppm,

Teniendo en cuenta el pequeño tamaño del horno, la producción ha sido colada en lingoteras y recuperada en estado sólido. Esta producción es agrupada, seguidamente y fundida de nuevo a continuación en un horno de inducción de 800 kW, en donde es objeto de un afinado oxidante mediante la inyección de oxígeno mediante una caña de grafito, lo que ha permitido alcanzar la composición:

Fe < 0,24% Ca < 0,09% Al < 0,12% Ni: 38 ppm

Total de impurezas metálicas < 0,50%

Boro: 5 ppm

Fósforo: 18 ppm

El contenido del horno de inducción se ha vertido a continuación en una bolsa precalentada mediante un quemador de gas. Se han vertido así 275 kg en esta bolsa, que ha sido colocada a continuación bajo una campana para un tratamiento al vacío con, simultáneamente, inyección de argón desde el fondo a través de un ladrillo poroso. La duración del tratamiento ha sido de 14 minutos; la presión de gas por encima del metal en fusión ha sido medida en 30 Pa.

Después del tratamiento, el contenido en fósforo se ha medido en 7 ppm.

El contenido de la bolsa se ha vertido a continuación en una lingotera de silicio sinterizado equipado con un pico de colada. Esta lingotera, de una superficie de 1 m², ha sido colocada en un horno de reverbero calentado eléctricamente mediante unas barras de grafito que sirven de resistencias, realizándose esencialmente las fugas térmicas por la solera. Se ha ajustado la potencia del horno a 40 kW para obtener la solidificación del 50% del silicio en aproximadamente 1,25 h. Después de 75 minutos de espera, el líquido que queda en la lingotera ha sido vertido por el pico y ha dado un lingote de 137 kg.

El silicio sólido restante de la lingotera, de una masa de 135 kg, ha dado en su análisis:

Hierro = 300 ppm; Calcio: 25 ppm; Aluminio: 12 ppm; Titanio: 6 ppm; Boro 5 ppm; Fósforo: 7 ppm; Carbono: 100 ppm; oxígeno: 800 ppm.

Se ha realizado de nuevo la operación para disponer de una cantidad de silicio suficiente para rehacer una operación completa de refusión y solidificación segregada en un horno de 800 kW. La potencia del horno ha sido mantenida a 50 kW. Se ha realizado la colada del líquido residual después de 4 horas de espera. La masa colada ha producido un lingote de 85 kg, mientras que la masa de silicio solidificada recuperada es de 183 kg.

ES 2 298 390 T3

El silicio sólido obtenido después de esta segunda segregación ha dado en su análisis:

Hierro = 35 ppm; Calcio: 17 ppm; Aluminio: 14 ppm; Titanio: 4 ppm; Boro 5 ppm; fósforo: 7 ppm; Carbono: 25 ppm; oxígeno: 100 ppm.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de elaboración de silicio de pureza media destinado a servir de materia prima en la fabricación de silicio de calidad fotovoltaica o electrónica, que comprende:

- la elaboración por reducción carbotérmica en horno eléctrico de arco sumergido de silicio líquido con bajo contenido en boro, utilizando unos reductores con un contenido en boro <2 ppm y que presentan una superficie específica media ponderada S comprendida entre 20 y 40 m^2/g , estando la densidad de la potencia utilizada, expresada por la relación $(P_e/D_0^3)/3$ comprendida entre 2 y 3 MW/m^3 ,
- el afinado del silicio líquido con oxígeno o con cloro,
- el tratamiento del silicio líquido a presión reducida entre 10 y 100 Pa con inyección de gas neutro,
- una solidificación segregada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solidificación segregada es seguida por una nueva fusión de la fracción sólida obtenida y por una segunda solidificación segregada.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la primera solidificación segregada se lleva a cabo a una velocidad de progresión del frente de solidificación inferior a $2 \cdot 10^{-5}$ m/s.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado** porque la segunda solidificación segregada se lleva a cabo a una velocidad de progresión del frente de solidificación inferior a 10^{-5} m/s.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la velocidad de progresión del frente de solidificación es inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ m/s.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque las operaciones de solidificación se llevan a cabo en un horno de reverbero.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, **caracterizado** porque la nueva fusión lleva a cabo en un horno de inducción.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizado** porque los crisoles de hornos eléctricos empleados para la nueva fusión del silicio son de sílice, de carbono, de grafito o de carburo de silicio.