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

(21) **PI0608572-5 A2**

BRPI0608572A2

(22) Data de Depósito: 28/02/2006
(43) Data da Publicação: 12/01/2010
(RPI 2036)

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

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

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2005 JP 2005-062560, 10/02/2006 JP 2006-034362

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

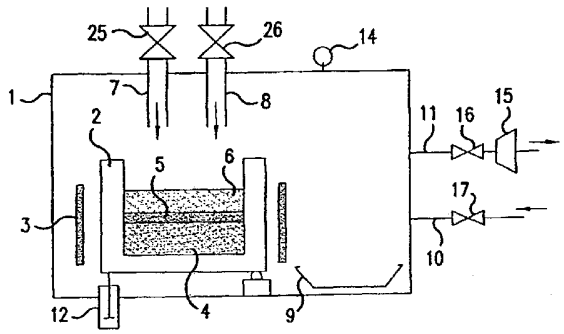
(72) Inventor(es): JIRO KONDO, KENSUKE OKAZAWA, MASAKI OKAJIMA, NOBUAKI ITO

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

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006304201 de 28/02/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/095665de 14/09/2006

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE SILÍCIO DE ALTA PUREZA. A presente invenção refere-se a um método para a produção de uma grande quantidade de silício de alta pureza e baixo custo útil em uma bateria solar. O método inclui as etapas de preparar o silício fundido, preparar uma escória, colocar o silício fundido e a escória em contato um com o outro e expor pelo menos a escória à pressão de vácuo.



PI0608572-5

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

Esse pedido reivindica a prioridade ao pedido de patente japonês No. 2005-062560, depositado no Japão em 7 de março de 2005 e pedido de patente japonês No. 2006-034362, depositado no Japão em 10 de fevereiro de 2006, os conteúdos inteiros do qual são aqui incorporados por referência.

Antecedentes da Invenção

Campo da Invenção

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

Descrição da Técnica Relacionada

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

Vários métodos foram apresentados de modo a produzir silício de alta pureza em um baixo custo.

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

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

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

JP56-32319A revela um método para limpar o silício por ácido, um processo de fusão a vácuo para silício e um processo de solidificação unidirecional para o silício. Adicionalmente, essa referência revela um método de purificação usando escória para remover o boro, onde as impurezas migram do silício para a escória, que é colocada no silício fundido. Na referência de patente JP56-32319A, a razão de divisão do boro (concentração de boro na escória/concentração do boro no silício) é 1,357 e a concentração obtida de boro no silício purificado é 8 massa ppm usando escória incluindo (CaF_2 + CaO + SiO_2). Entretanto, a concentração do boro no silício purificado não satisfaz a exigência do silício usado para baterias solares. A purificação da escória revelada não pode melhorar industrialmente a purificação do silício do boro porque a matéria-prima comercialmente disponível para a escória usada nesse método sempre contém boro na ordem de vários ppm por massa e o silício purificado inevitavelmente contém o mesmo nível de concentração de boro como na escória a menos que a razão de divisão seja suficientemente alta. Conseqüentemente, a concentração do boro no silício purificado obtido pelo método de purificação da escória é na melhor das hipóteses cerca de 1,0 massa ppm quando a razão de partição do boro é 1,0 ou semelhante. Embora seja teoricamente possível reduzir a concentração do boro pela purificação das matérias-primas para a escória, isso não é industrialmente possível porque é economicamente irracional.

JP58-130114A descreve um método de purificação da escória, onde uma mistura de silício bruto moído e escória contendo óxidos de metal de terra alcalina e/ou óxidos de metal alcalino são fundidos juntos. Entretanto, a concentração mínima de boro do silício obtido é 1 massa ppm, que não é adequado para uma bateria solar. Além disso, é inevitável que novas impurezas sejam adicionadas quando o silício é moído, o que também torna esse método inaplicável para baterias solares.

A referência sem patente, "Shigen to Sozai" (Recurso e Material) 2002, vol. 118, p. 497-505, descreve um outro exemplo de purificação da escória onde a escória inclui (Na_2O + CaO + SiO_2) e a razão de divisão máxima do boro é 3,5. A razão de divisão de 3,5 é o valor mais alto revelado no passado, entretanto, essa purificação da escória é ainda inaplicável em baterias solares considerando o fato da concentração do boro na matéria-prima praticamente disponível da escória.

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

Métodos combinando purificação convencional da escória e outros métodos são apresentados.

JP 2003-12317A revela um outro método de purificação. Nesse método, fluxos tais como CaO, CaO_3 e Na_2O são adicionados no silício e eles são misturados e fundidos. A seguir, o sopro de gás oxidante no silício fundido resulta na purificação. Entretanto, o silício purificado por esse méto-

do tem uma concentração de boro de cerca de 7,6 ppm em massa, o que não é adequado para uso em uma bateria solar. Além do mais, é difícil, de um ponto de vista da engenharia, soprar gás oxidante de maneira estável no silício fundido em baixo custo. Portanto, o método revelado em JP2003-12317A não é adequado para a purificação do silício.

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

As tecnologias em USP 5.972.107 e USP 6.368.403, que exigem não somente equipamentos onerosos tal como um maçarico especial, mas também operação complicada, são difíceis de implementar de um ponto de vista industrial.

As tecnologias convencionais mencionadas acima podem ser classificadas em duas categorias. A primeira categoria inclui métodos onde a escória sozinha é suprida sobre o silício fundido (revelado em JP56-32319A e JP58-130114A, a seguir citado como "método simples de purificação da escória"). A segunda categoria inclui métodos onde um gás oxidante é contatado com o silício fundido e escória e/ou matérias-primas da escória tal como SiO_2 são supridas sobre o silício fundido (revelado em JP2003-12317A, USP 5.972.107 e USP 6.368.403, a seguir citado como "método complexo de purificação da escória"). Os presentes inventores apresentaram um outro método para purificar o silício do boro em WO2005/085134A1.

Sumário da Invenção

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

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

Uma primeira modalidade é um método para a produção de silício de alta pureza compreendendo: preparar silício fundido, preparar uma

escória, colocar o silício fundido e a escória em contato um com o outro e expor pelo menos a escória à pressão de vácuo.

Uma segunda modalidade é um método para a produção de silício de alta pureza compreendendo: preparar o silício fundido, preparar uma escória, colocar o silício fundido e a escória em contato um com o outro, separar a escória do silício fundido, expor a escória à pressão de vácuo e colocar o silício fundido e a escória exposta à pressão de vácuo em contato um com o outro.

Uma terceira modalidade é um método de acordo com a primeira modalidade ou a segunda modalidade, também compreendendo: prover um agente oxidante junto com a escória para o silício fundido.

Uma quarta modalidade é um método de acordo com a terceira modalidade, onde o agente oxidante é provido de modo a contatar diretamente o silício fundido.

Uma quinta modalidade é um método de acordo com a primeira modalidade ou a segunda modalidade, no qual a pressão do vácuo varia de 1,02 kgf/m^2 (10Pa) a 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa).

Uma sexta modalidade é um método de acordo com a terceira modalidade, no qual o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: hidrato de carbonato de metal alcalino do carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina ou hidróxido de metal de terra alcalina; e um método de acordo com a quarta modalidade, onde o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos seguintes materiais: carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina ou hidróxido de metal de terra alcalina.

Uma sétima modalidade é um método de acordo com a terceira modalidade, no qual o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos seguintes materiais: carbonato

de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio ou hidrato de cálcio, e um método de acordo com a quarta modalidade, no qual o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio ou hidrato de cálcio.

O método da presente invenção pode reduzir a concentração de boro do silício para 0,3 ppm em massa ou menos, de modo a ficar disponível para uma bateria solar, sem usar equipamento oneroso tais como um dispositivo de plasma ou um dispositivo de sopro de gás. Além disso, o uso da combinação da presente invenção e um processo convencional de solidificação unidirecional ou um processo convencional de fusão a vácuo pode prover silício disponível como uma matéria-prima para uma bateria solar com alta qualidade e baixo custo.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 é um diagrama esquemático mostrando a primeira modalidade da invenção.

A figura 2 é um diagrama esquemático mostrando a segunda modalidade da invenção.

A figura 3 é um diagrama esquemático mostrando parte da terceira modalidade da invenção.

A figura 4 é um diagrama esquemático mostrando a terceira modalidade da invenção.

A figura 5 é um diagrama esquemático mostrando uma maneira mecânica de aplicação de pressão de vácuo usada na invenção.

A figura 6 é um gráfico mostrando a relação entre a taxa de vaporização do boro e a pressão de vácuo.

A figura 7a é um diagrama explicativo provendo uma ilustração de uma mistura de escória e agente oxidante sobre o silício fundido.

A figura 7b é um diagrama explicativo provendo uma outra ilustração de uma mistura de escória e agente oxidante sobre o silício fundido.

A figura 7c é um diagrama explicativo provendo uma ilustração do agente oxidante colocado na escória sobre o silício fundido.

Modalidades Preferidas da Invenção

Como descrito acima, tecnologias convencionais de purificação da escória podem ser classificadas em duas categorias, isto é, uma primeira categoria ou método simples de purificação da escória onde escória somente é suprida para o silício fundido e segunda categoria ou método complexo de purificação da escória onde gás oxidante é usado junto com a escória. O método da presente invenção é caracterizado pelo fato de que o boro é removido do silício executando a purificação da escória sob condições de vácuo, que não pode ser classificado em qualquer uma das categorias convencionais. Embora o processo de fusão a vácuo mencionado acima seja conhecido, onde impurezas, tal como fósforo, são removidas pela vaporização do silício mantendo o silício fundido em um estado de vácuo, o processo de fusão a vácuo não usa escória.

Na purificação convencional da escória, foi suposto que o boro na escória não tem mudanças químicas adicionais a despeito da sua forma como boro elementar ou óxido de boro. Na premissa acima, a seguinte conclusão é feita. Isto é, comparando a estabilidade termodinâmica entre o boro (forma elementar, forma de óxido ou outra forma de composto do boro) no silício, boro (forma elementar, forma de óxido ou outra forma de composto do boro) na escória e gás de composto do boro, se o gás do composto do boro é mais estável do que o boro no silício, o boro pode ser removido pela vaporização do silício. Ao contrário, se o boro na escória é mais estável do que o boro no silício, o boro migra do silício para a escória. Conseqüentemente, quando o boro no silício migra para a escória sem ser vaporizado, é concluído que o boro na escória é mais estável do que o gás do composto do boro e assim é muito mais difícil para vaporizar do que o boro no silício. Desde que não existe exemplo relatado que o boro no silício é removido do silício usando um processo de fusão a vácuo, foi assumido que o boro na

escória não pode ser vaporizado sob estado de vácuo. Em vista disso, o tratamento a vácuo da escória nunca foi realizado.

Os presentes inventores verificaram que um composto de boro vaporizável (um material de baixo ponto de ebulição) pode ser formado na escória quando o boro na escória é quimicamente alterado. Na presente invenção, a evaporação do composto do boro formado na escória pode ser acelerada com base no fato mencionado acima, mantendo a escória sob um estado de vácuo. À medida que o conteúdo de boro na escória é reduzido, quando o composto de boro na escória é vaporizado, o boro no silício migra para a escória de acordo com a taxa de divisão do boro. Como um resultado, o conteúdo de boro no silício pode ser reduzido.

Um exemplo mais específico é descrito abaixo. A purificação da escória é realizada com relação ao silício fundido com carbonato de sódio nele que é coberto com uma escória com base em uma escória de SiO_2. Depois que o boro no silício migra para a escória na forma de boro elementar e/ou óxido de boro, então o boro elementar e/ou óxido de boro é quimicamente alterado para um material com baixo ponto de ebulição contendo boro. Tal material de baixo ponto de ebulição inclui compostos compreendendo boro e oxigênio e/ou boro, oxigênio e sódio e é caracterizado por ser facilmente vaporizado e removido da escória. Isto é, na escória em alta temperatura, esse composto de baixo ponto de ebulição contendo boro tem uma pressão de vapor muito mais alta do que o óxido de boro normal. Portanto, ao ser formado na superfície da escória, o material com baixo ponto de ebulição contendo boro é vaporizado. Entretanto, desde que a escória é geralmente altamente viscosa, o material com baixo ponto de ebulição formado na escória (não na superfície) forma microbolhas e é dificilmente separado da escória. Essas microbolhas freqüentemente contatam o silício fundido pela agitação da escória durante o processo de purificação e dissolvem no silício. Portanto, a taxa de vaporização do boro da escória é contida na pressão atmosférica. Na presente invenção, manter a escória sob um estado de vácuo amplia as bolhas do material com baixo ponto de ebulição contendo boro na escória. Assim, as bolhas do material de baixo ponto de ebulição

alcançam facilmente a superfície da escória e são separadas da escória. Como um resultado, a taxa de vaporização do boro da escória aumenta, o que pode ser esperado de acordo com a pressão de vapor inerente do material com baixo ponto de ebulição contendo boro. À medida que a pressão ao redor da escória diminui, a probabilidade de colisão entre as moléculas motorizadas e as moléculas do gás ambiente também diminui. Portanto, a taxa de vaporização do material com baixo ponto de ebulição da superfície da escória aumenta.

Os presentes inventores também verificaram que quando a purificação da escória é realizada colocando um agente oxidante tal como carbonato de sódio diretamente no silício fundido, uma taxa de divisão de boro tão alta quanto 7-11 pode ser obtida. Silício de alta pureza com uma concentração de boro de 0,1 massas ou semelhante pode ser obtido usando somente o efeito da remoção pela vaporização, e pode mais facilmente ser obtido tirando vantagem de uma alta taxa de divisão ao mesmo tempo.

Em uma purificação convencional da escória simples, uma grande quantidade de escória é necessária para executar a purificação desde que a remoção do boro do silício depende somente da taxa de divisão determinada pelas propriedades. Em particular, quando a taxa de divisão é tão pequena quanto 1 ou mais ou menos, é teoricamente difícil obter uma concentração de boro no silício menor do que essa da escória. Na presente invenção, desde que o boro na escória pode ser removido pela vaporização como um composto de boro, não existe limitação inferior da concentração do boro no silício determinada pela concentração de boro da escória como mencionado acima. Também, a quantidade de escória exigida pode ser relativamente pequena, o que é uma vantagem da presente invenção comparada com uma purificação simples da escória.

Em uma purificação complexa convencional da escória, desde que um maçarico especial é usado, existem problemas quanto às instalações de fabricação onerosas além das operações complicadas. Também, desde que uma grande quantidade de gás oxidante tem que ser contatada com o silício fundido, é um outro problema ter perda devido ao silício oxida-

do, o que diminui o rendimento. Na presente invenção, entretanto, somente a escória é parcialmente exposta à pressão do vácuo, o que não exige instalações especiais ou outras operações complicadas. A perda do silício oxidado é muito pequena devido à ausência do gás oxidante. Essas são algumas vantagens da presente invenção comparada com a purificação complexa convencional da escória.

Construção do Aparelho

A construção de um aparelho para a primeira modalidade da presente invenção é descrita abaixo com base na figura 1. Esse aparelho é projetado para acelerar a remoção do boro pela vaporização da escória mantendo todo o forno de purificação, incluindo a escória, em um estado de vácuo. Um cadinho 2, colocado em um forno de purificação 1, é aquecido por um aquecedor 3. O silício fundido 4 é acomodado no cadinho 2 e mantido em uma certa temperatura. Um agente oxidante 5 é alimentado através de um tubo de alimentação do agente oxidante 7, e a escória 6 é alimentada através de um tubo de alimentação de escória 8 para o silício fundido 4 no cadinho 2. Uma reação e purificação, incluindo remoção do boro, são iniciadas entre o silício fundido 4, o agente oxidante 5 e a escória 6. Depois da alimentação do agente oxidante 5 e da escória 6, uma válvula de fluxo 17 de um tubo de alimentação de gás 10 é fechada e uma válvula de vácuo 16 de um tubo de descarga do gás 11 é aberta. A seguir, uma bomba de vácuo 15 é acionada para evacuar o gás dentro do forno de purificação 1. Nesse estado, a purificação é realizada e a pressão dentro do forno é mantida em um valor preferível controlando a bomba de vácuo enquanto monitorando um manômetro 14. Quando o agente oxidante 5 é consumido (pela reação com silício fundido 4 e escória 6 ou pela vaporização) e a migração do boro para a escória 6 está quase completa, a bomba de vácuo 15 é desligada, a válvula de vácuo 16 é fechada e a válvula de fluxo 17 é aberta para retornar a pressão interna do forno de volta para a pressão atmosférica. A escória e o agente oxidante restante no silício fundido 4 são descarregados do cadinho 2 pela inclinação do cadinho 2 usando um dispositivo de inclinação de cadinho 12 para dentro de um receptor de escória residual 9. A seguir, o cadinho

2 é ajustado para a posição original e, se necessário, a escória 6 e o agente oxidante 5 são novamente alimentados sobre o silício fundido 4 e o processo de purificação é repetido.

A construção de um aparelho para a segunda modalidade da presente invenção é descrita abaixo com base na figura 2. Esse aparelho é projetado para acelerar a remoção do boro da escória vaporizando compostos de boro mantendo uma parte da escória exposta à pressão de vácuo. A construção básica e a operação são as mesmas como essa na figura 1. Na figura 2, partes comuns às partes na figura 1 são omitidas e estrutura/mecanismo pelo qual somente a porção incluindo a escória é exposta à pressão do vácuo é principalmente revelada. Somente as diferenças da figura 1 são descritas. Com referência à figura 2, um copo de vácuo 19 está localizado acima do cadinho 2 no qual silício fundido 4, um agente oxidante 5 e escória 6 são colocados em camada a partir do fundo sucessivamente em pressão atmosférica. O copo de vácuo 19 é abaixado por um mecanismo de subida e descida 18 para ser colocado dentro da escória. A seguir a válvula de fluxo 17 é fechada, a válvula de vácuo 16 é aberta e a bomba de vácuo 15 é acionada para evacuar o gás dentro do copo de vácuo 19. Somente uma porção limitada da escória 6 fica exposta à pressão do vácuo e o restante dentro do forno permanece em pressão atmosférica. A pressão dentro do copo de vácuo 19 é monitorada por um manômetro 14 e a bomba de vácuo 15 é controlada para manter a pressão apropriada dentro do copo. Quando o agente oxidante é consumido e a migração do boro para a escória 6 está quase completa, a bomba de vácuo 15 é desligada, a válvula de vácuo 16 é fechada e a válvula de fluxo 17 é aberta para retornar a pressão interna do copo de vácuo 19 para a pressão atmosférica. A seguir, se necessário, a escória no copo de vácuo 19 é substituída por nova escória ao redor do copo e o mesmo processo de vácuo é repetido. O processo de descarga da escória é o mesmo que esse descrito com relação à figura 1. O copo de vácuo 19 pode ser feito de carbono reforçado com fibra de carbono revestido com SiC tendo ambos pressão e resistência à corrosão. No caso onde a parte inferior do copo de vácuo 19 não está presa no fundo do cadi-

nho, o nível da escória e silício fundido é elevado dentro do copo de vácuo 19 durante o processo de vácuo e o nível de fluido fora do copo de vácuo 19 é diminuído. Se a área transversal horizontal do copo de vácuo 19 é relativamente grande comparada com a área transversal horizontal do cadinho, todo o material fora do copo de vácuo é absorvido para dentro do copo de vácuo, o que pode apresentar problemas. Em vista disso, a área transversal horizontal do copo de vácuo é preferivelmente um quarto ou menos da seção transversal horizontal do cadinho. No caso onde a parte inferior do copo de vácuo 19 está firmemente presa no fundo do cadinho, o material fora do copo de vácuo tem fluxo muito pequeno para dentro do copo de vácuo. Assim, nesse caso, a área transversal do copo pode ser a mesma ou menor do que essa do cadinho. Desde que a taxa de purificação do boro aumenta à medida que a área transversal do copo de vácuo aumenta, a área transversal do copo de vácuo é preferivelmente um décimo ou mais da área transversal do cadinho.

Para a terceira modalidade da presente invenção, uma maneira onde somente a escória é independentemente processada a vácuo é descrita. Os exemplos ilustrados pela figura 1 e figura 2 se referem a processos onde todo o forno é mantido sob pressão de vácuo ou onde um copo de vácuo fixado no mecanismo de subida e descida é usado dentro do forno de purificação. Entretanto, se a escória é separada do silício, então a escória pode ser muito mais facilmente processada a vácuo. Esse processo é explicado por referência à figura 3 e figura 4. Primeiro, a purificação do silício é executada usando um forno de aquecimento da figura 3 onde o interior contém gás argônio em pressão atmosférica e outras condições são as mesmas que essas na modalidade usando a figura 1. Segundo, a escória descarregada dentro do receptor de escória residual 9 é transportada para fora do forno através de uma porta 20 no forno de purificação 1. Terceiro, a escória junto com o receptor de escória residual 9 é colocada em um forno de aquecimento a vácuo 21 e exposta à pressão do vácuo enquanto sendo aquecida. O forno de aquecimento a vácuo 21 pode ser muito menor do que o forno de purificação 1 desde que o forno 21 é somente para uma pequena

quantidade de escória. Quarto, depois que os compostos de boro na escória foram suficientemente vaporizados, a escória junto com o receptor de escória residual 9 é tirada do forno de aquecimento do vácuo 21. A seguir, a escória é novamente alimentada através do tubo de alimentação de escória do forno de purificação 1 usado no estágio prévio junto com um agente oxidante sobre o silício fundido, que já foi purificado uma vez no estágio prévio. A seguir, o mesmo processo que esse descrito na modalidade usando a figura 1 é executado. Nesse caso, as instalações de vácuo podem ser muito compactas desde que somente um pequeno forno de aquecimento a vácuo 21 é necessário.

Como um outro método para expor a escória à pressão do vácuo, uma maneira mais mecânica pode ser aplicada. Por exemplo, um mecanismo de cilindro de pistão mostrado na figura 5 pode ser usado. A escória fundida 6 é cheia no fundo de um cilindro 23 e um pistão 22 é inserido de modo a contatar completamente a escória 6. A seguir, o pistão 22 é levantado usando um acionador (não mostrado) para prover a pressão do vácuo dentro da escória 6. Desde que a escória está em um estado fluido, o interior da escória pode ser submetido em média à pressão negativa (pressão absoluta). Se força suficiente é provida para o pistão, isso leva a uma pressão de vácuo muito efetiva. O gás gerado da escória 6 é descarregado por uma bomba a vácuo para o exterior através de um tubo de descarga 24 passando através do pistão 22, de modo que o pistão 22 pode ser mantido em contato com a escória 6.

Agentes oxidantes: quanto aos agentes oxidantes, quaisquer agentes oxidantes podem ser usados contanto que eles satisfaçam as condições com relação à capacidade oxidante, pureza, facilidade de manipulação e preço. De preferência, entretanto, o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina ou hidróxido de metal de terra alcalina. Existem várias razões porque esses materiais são preferidos. Pri-

meiro, eles têm uma grande capacidade oxidante. Segundo, eles contribuem muito pouco para a contaminação do silício pela dissolução no silício. Terceiro, eles possuem a propriedade de formação estável da escória com um baixo ponto de ebulição e baixa viscosidade pela reação com a escória, o que pode tornar fácil manipulá-los com relação à descarga e tratamento do resíduo. Quarto, eles têm a capacidade de acelerar a formação dos compostos de boro que são facilmente vaporizáveis na escória. Mais preferivelmente, o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um dos materiais seguintes: carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio ou hidrato de cálcio. Existem várias razões porque esses materiais são mais preferidos. Primeiro, esses materiais têm a capacidade de formar uma película de SiO_2 na superfície do silício fundido, o que inibe o contato entre o silício fundido e a escória, e esses materiais formam escória e são removidos com a escória. Segundo, esses materiais são bens produzidos em massa e produtos de alta pureza são obtidos com certeza. Os metais de terra alcalina mencionados incluem berílio e magnésio.

Escória: quanto à escória, SiO_2 tal como areia de sílica de alta pureza sem a contaminação do silício ou Al_2O_3 tal como alumina de alta pureza são materiais de base preferidos. É também preferível adicionar carbonato de sódio ou semelhante na escória antecipadamente de modo a mudar o boro para compostos de boro que são facilmente vaporizados, ou alimentar carbonato de sódio ou semelhante no silício fundido separadamente da escória para mudar quimicamente o boro na escória. Como descrito posteriormente, desde que é preferível operar a purificação em uma temperatura próxima do ponto de ebulição do silício, também é desejável planejar diminuir o ponto de ebulição e a viscosidade da escória. Desde que o carbonato de sódio é capaz de diminuir a viscosidade da escória, ele pode ser independentemente adicionado no SiO_2. Ou, é também possível adicionar aditivos diferentes de agentes oxidantes. Tais aditivos podem incluir CaO, para obter

uma taxa de reação mais branda para a purificação. Quanto à escória, vidro de soda de alta pureza comercialmente disponível pode ser usado depois de ser moído e aquecido. Quanto à temperatura da escória, ela deve preferivelmente ser 2000°C ou menor em vista do desejo de impedir a contaminação do silício e/ou uma taxa de reação excessiva.

Escória, operação de alimentação do agente oxidante: existem duas maneiras preferíveis para a escória ser alimentada. Na primeira maneira, a matéria-prima da escória é misturada e aquecida para formar um material fundido ou material no estado vítreo, que é então alimentado para o silício fundido. Na segunda maneira, a matéria-prima da escória é processada para formar um sólido granular e a seguir alimentada separadamente de um agente oxidante. O tamanho do grão do sólido granular preferivelmente varia de 1 mm a 200 mm em vista da antidispersão e/ou operacionabilidade.

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

Quanto à relação de posição entre a escória alimentada e o agente oxidante alimentado no silício fundido, é preferível colocar o agente oxidante diretamente sobre o silício fundido. Desde que o boro no silício fundido pode ser principalmente oxidado pelo contato direto com o agente oxidante, a área de contato entre o silício fundido e o agente oxidante é preferivelmente tão grande quanto possível. A ampliação da área de contato pela agitação do silício fundido pode aumentar a taxa de oxidação do boro. Foi

verificado pelos presentes inventores que o boro no silício fundido é principalmente oxidado pelo contato direto com o agente oxidante e a seguir imediatamente absorvido na escória como óxido de boro. Isso provê uma alta taxa de divisão do boro. Se a diminuição da taxa de reação é necessária porque a taxa de reação é muito rápida para a operação, não é necessário colocar o agente oxidante sob a escória. Preferivelmente, o agente oxidante pode ser alimentado de modo a ser misturado com a escória (como mostrado na figura 7a e figura 7b) ou colocado na escória (como mostrado na figura 7c).

A escória e o agente oxidante sendo alimentados juntos significa que a escória e o agente oxidante são alimentados dentro de um curto intervalo de tempo. A alimentação em um curto tempo de intervalo significa, por exemplo, que a escória é alimentada antes que a maior parte do agente oxidante seja consumida (devido à reação com o silício fundido e/ou decomposição/vaporização sob alta temperatura). Mais especificamente, por exemplo, não existe problema se a alimentação da escória inicia dentro de 20 minutos depois que o agente oxidante de dezenas de kg é inicialmente alimentado.

Atmosfera de operação: nas tecnologias convencionais, desde que a concentração do boro na escória depois da purificação alcança uma concentração de equilíbrio com essa no silício fundido, pode ser difícil reutilizar a escória usada para uma outra purificação do silício. Na presente invenção, o boro aumentado na escória pode ser removido da escória pela vaporização expondo a escória à pressão do vácuo. Isso torna possível reutilizar a escória usada e leva a uma redução na quantidade total de escória a ser usada e uma redução no custo de fabricação. As condições da atmosfera de operação sem a evacuação são como segue: uma atmosfera de redução, tal como gás hidrogênio, deve ser evitada de modo a não inibir a oxidação do boro no silício fundido. No caso onde grafita é usada como um cadinho e/ou um revestimento refratário, uma atmosfera de oxidação, tal como ar deve ser evitada de modo a evitar a deterioração do cadinho e/ou do revestimento refratário pela oxidação. Portanto, uma atmosfera de gás inerte, tal como uma atmosfera de gás argônio é preferida.

As condições da atmosfera de operação com a evacuação são como segue: geralmente, gás argônio é preferível como um gás atmosférico. Se a pressão da operação é 10,2 kgf/m^2 (100Pa) ou menor, ar pode ser disponível desde que a influência pelo ar é insignificante. A pressão da atmosfera de operação preferivelmente varia de 1,02 kgf/m^2 a 1019,7 kgf/m^2 (10 a 10.000Pa). Se a pressão excede 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa), a taxa de vaporização do boro pode ser diminuída. Entretanto, ainda existe algum efeito restante em uma pressão que excede 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa), então uma pressão ligeiramente acima de 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa) pode ser usada por algumas razões com relação às instalações. Em 1,02 kgf/m^2 (10Pa), o aumento da taxa de vaporização do boro é saturado. Obviamente não existe problema no uso de uma pressão menor do que 1,02 kgf/m^2 (10Pa) quanto à taxa de vaporização. Entretanto, uma bomba de vácuo do tipo especial é necessária para manter uma tal baixa pressão, o que leva a um aumento no custo da fábrica. Também, tal baixa pressão aplicada quando o silício fundido e a escória são contatados resulta em uma aceleração da reação entre Si e SiO_2 para gerar uma grande quantidade de gás SiO, o que leva a um rendimento de silício com porcentagem muito baixa. Portanto, a operação sob 1,02 kgf/m^2 (10Pa) é preferivelmente evitada.

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

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

Exemplos

Exemplo 1

Um forno como mostrado na figura 1, que é uma modificação de um forno de aquecimento a vácuo geral, é usado como um forno de purificação para purificar o silício. 50 kg de grão de silício metálico, dos quais a concentração de boro é 12 ppm em massa e dos quais o diâmetro médio é 5 mm, são acomodados no cadinho de grafita de 500 mm de diâmetro colocado no forno de purificação. O cadinho é aquecido para 1500°C em uma atmosfera de argônio e o silício fundido resultante é mantido. Em um segundo forno de aquecimento, uma mistura de 20 kg de areia de sílica de alta pureza, da qual a concentração de boro é 1,5 ppm em massa e da qual o diâmetro médio é 10 mm, e 5 kg de carbonato de sódio em pó (Na_2CO_3), do qual a concentração de boro é 0,3 ppm em massa, é acomodada em um cadinho de grafita e aquecida para e mantida em 1600°C para formar uma escória. A seguir, 15 kg de carbonato de sódio em pó (Na_2CO_3) do qual a concentração do boro é 0,3 ppm em massa são alimentados sobre o silício fundido no forno de purificação através de um tubo de alimentação do agente oxidante, e a escória preparada no segundo forno de aquecimento é transportada junto com o cadinho para o forno de purificação e o cadinho é inclinado para alimentar a escória sobre o silício fundido através de um tubo de alimentação de escória. O tempo da alimentação do agente oxidante para a alimentação da escória é cerca de 5 minutos. Depois de terminar a alimentação da escória, o forno de purificação é vedado e evacuado por uma bomba de vácuo do tipo de palheta até que a pressão dentro do forno alcança 102,0 kgf/m^2 (1000Pa). A temperatura do silício fundido é mantida em 1500°C e a purificação é realizada por 30 minutos. Durante a purificação, o gás dentro do forno é amostrado e analisado para verificar que a maior parte do gás contendo Na dentro do forno está no material com baixo ponto de ebulição contendo boro, por exemplo, como um composto compreendendo boro e oxigênio e/ou boro, oxigênio e sódio. Depois de terminar a purificação, desligar a bomba de vácuo do tipo de palhetas e retornar a atmosfera dentro do forno para a pressão atmosférica inicial de argônio, o cadinho é inclinado para

descarregar a escória e o agente oxidante restante para dentro do receptor de escória residual e o silício fundido é amostrado. A amostragem é feita como segue. Uma extremidade de um tubo de alumina de alta pureza, que é aquecida para uma temperatura maior do que o ponto de ebulição do silício, é mergulhada no silício fundido, e o silício fundido é sugado através do tubo. O silício solidificado formado pela extinção em uma porção não aquecida do tubo é transportado para fora do forno e o silício solidificado é separado do tubo de alumina como uma amostra a ser analisada. O peso da amostra é cerca de 100 g. O método da análise de componente da amostra é a análise do plasma indutivamente acoplado (ICP), um método que é amplamente usado na indústria. A seguir, o agente oxidante e a escória são alimentados novamente sobre o silício fundido para repetir a purificação na mesma pressão de vácuo. Um total de três purificações é realizado. A concentração do boro da amostra finalmente obtida é 0,09 ppm em massa, o que satisfaz as exigências de concentração de boro do silício planejado para baterias solares.

Exemplo 2

Um forno como mostrado na figura 2, que é uma modificação de um forno de aquecimento a vácuo geral, é usado como um forno de purificação para purificar o silício. O copo de vácuo feito de carbono reforçado com fibra de carbono revestida com SiC, cujo diâmetro é de 300 mm e altura é 1 m, é acoplado em um cilindro pneumático localizado fora do forno, de modo que o copo de vácuo pode ser movido para cima e para baixo pela operação do cilindro pneumático. O mesmo cadinho, a mesma matéria-prima de silício e a mesma escória são preparados e o agente oxidante e a escória são alimentados sobre o silício fundido da mesma maneira como no exemplo 1. Depois que o copo de vácuo é movido para baixo para prender firmemente no fundo do cadinho e fixado, uma bomba de vácuo do tipo de palhetas conectada no copo de vácuo através de um tubo é acionada para evacuar o interior do copo de vácuo para uma pressão de 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa). Nessas condições, a purificação do silício é executada mantendo a temperatura do silício fundido em 1500°C por 30 minutos. Depois de terminar a puri-

ficação, desligar a bomba de vácuo do tipo de palhetas e retornar a atmosfera dentro do copo de vácuo para a pressão atmosférica inicial de argônio, o copo de vácuo é movido para cima para ser separado da escória. A seguir, o cadinho é inclinado para descarregar a escória e o agente oxidante restante para dentro do receptor de escória residual e o silício fundido é amostrado. A amostragem é feita da mesma maneira como no exemplo 1. A seguir, o agente oxidante e a escória são alimentados novamente sobre o silício fundido para repetir a purificação na mesma pressão de vácuo. Um total de três purificações é realizado. A concentração do boro da amostra finalmente obtida é 0,10 ppm em massa, o que satisfaz as exigências de concentração de boro do silício planejado para baterias solares.

Exemplo 3

Um forno como mostrado na figura 3, que é uma modificação de um forno de aquecimento a vácuo geral, é usado como um forno de purificação para purificar o silício. O mesmo cadinho, a mesma matéria-prima de silício e a mesma escória são preparados e o agente oxidante e a escória são alimentados sobre o silício fundido da mesma maneira como no exemplo 1. A purificação do silício é executada sob uma pressão atmosférica do argônio e a temperatura do silício fundido é mantida em 1500°C por 20 minutos. A seguir, o cadinho é inclinado para descarregar a escória para dentro do receptor de escória residual e a escória no receptor de escória residual é transportada para fora do forno para ser colocada em um outro forno de aquecimento a vácuo de tamanho pequeno. O forno de aquecimento a vácuo de tamanho pequeno, cujo volume interno é $1m^3$, tem uma estrutura geral equipada com aquecimento por resistência e conectado em uma bomba de vácuo do tipo de palhetas. Depois a escória é mantida em 1500°C por 20 minutos sob uma pressão de vácuo de 10,2 kgf/m^2 (100Pa) no forno de aquecimento a vácuo de tamanho pequeno, a escória é alimentada novamente junto com um agente oxidante sobre o silício fundido previamente purificado no forno. A mesma operação de purificação é repetida três vezes no total. A concentração do boro da amostra finalmente obtida é 0,12 ppm em massa, o que satisfaz as exigências de concentração de boro do silício pla-

nejado para baterias solares.

Exemplo 4

Nesse exemplo, todos os parâmetros são os mesmos que esses no exemplo 1, exceto que $MgCO_3$ é usado como um agente oxidante. A concentração do boro da amostra finalmente obtida é 0,2 ppm em massa, o que satisfaz as exigências de concentração de boro do silício planejado para baterias solares.

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

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

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de silício de alta pureza, compreendendo:

preparar silício fundido,

preparar uma escória,

colocar o silício fundido e a escória em contato um com o outro e expor pelo menos a escória à pressão de vácuo.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, também compreendendo:

prover um agente oxidante junto com a escória para o silício fundido.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, no qual o agente oxidante é provido de modo a contatar diretamente o silício fundido.

4. Método de acordo com a reivindicação 1, no qual a pressão do vácuo varia de 1,02 kgf/m^2 (10Pa) a 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa).

5. Método de acordo com a reivindicação 2, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de metal alcalino, hidrato do carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina e hidróxido de metal de terra alcalina.

6. Método de acordo com a reivindicação 3, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina e hidróxido de metal de terra alcalina.

7. Método de acordo com a reivindicação 2, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de

cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio e hidrato de cálcio.

8. Método de acordo com a reivindicação 3, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio e hidrato de cálcio.

9. Método para a produção de silício de alta pureza compreendendo:

preparar o silício fundido,

preparar uma escória,

colocar o silício fundido e a escória em contato um com o outro,

separar a escória do silício fundido,

expor a escória à pressão de vácuo e

colocar o silício fundido e a escória exposta à pressão de vácuo em contato um com o outro.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, também compreendendo:

prover um agente oxidante junto com a escória para o silício fundido.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, emque o agente oxidante é provido de modo a contatar diretamente o silício fundido.

12. Método de acordo com a reivindicação 9, em que a pressão do vácuo varia de 1,02 kgf/m^2 (10Pa) a 1019,7 kgf/m^2 (10.000Pa).

13. Método de acordo com a reivindicação 10, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de metal alcalino, hidrato do carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina e hidróxido de metal de terra alcalina.

14. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo

menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de metal alcalino, hidrato de carbonato de metal alcalino, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal de terra alcalina, hidrato de carbonato de metal de terra alcalina e hidróxido de metal de terra alcalina.

15. Método de acordo com a reivindicação 10, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio e hidrato de cálcio.

16. Método de acordo com a reivindicação 11, em que o agente oxidante é um material compreendendo como um componente primário pelo menos um material selecionado do grupo consistindo em carbonato de sódio, carbonato de potássio, carbonato de hidrogênio sódio, carbonato de hidrogênio potássio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, hidrato de cada um dos carbonatos acima, hidrato de magnésio e hidrato de cálcio.

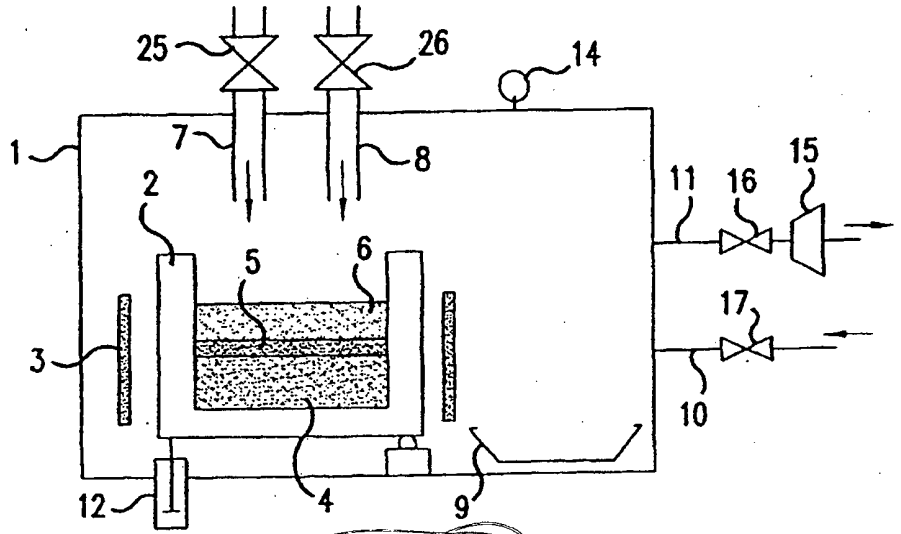


FIG.1

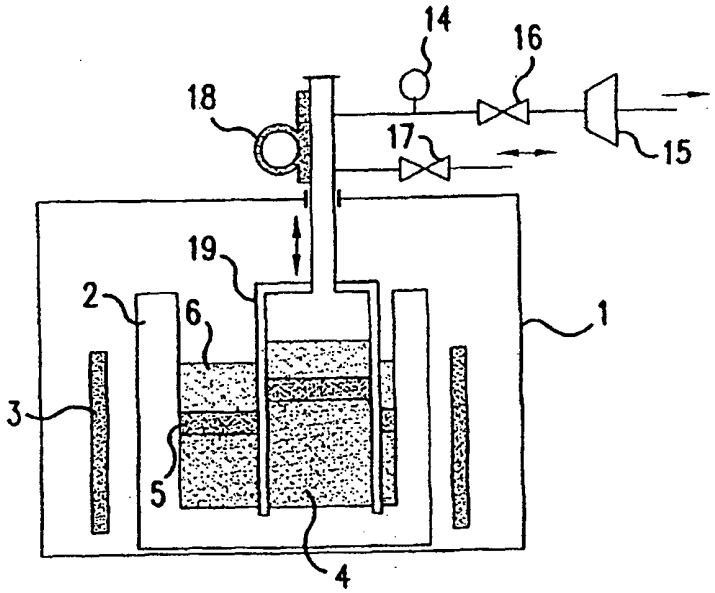


FIG.2

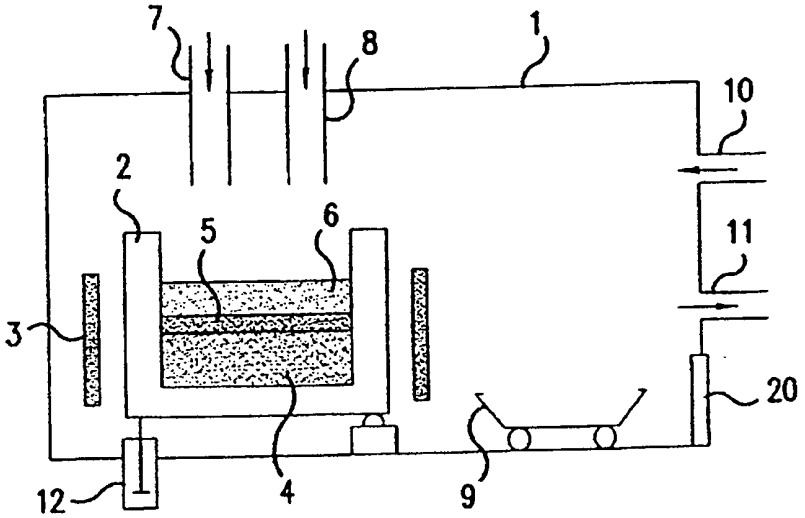


FIG.3

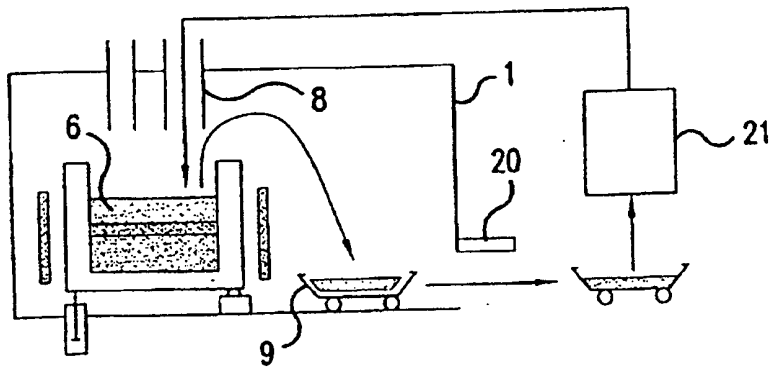


FIG.4

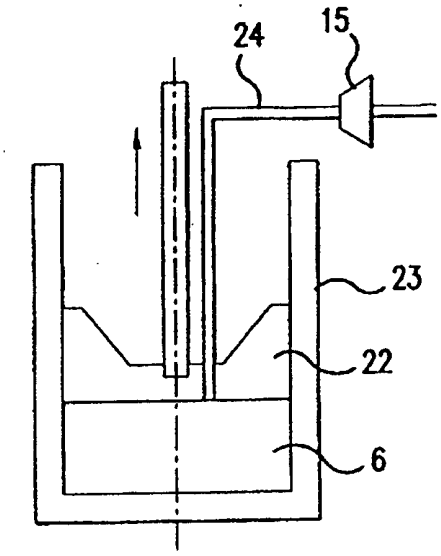

24
15
23
22
6

FIG.5

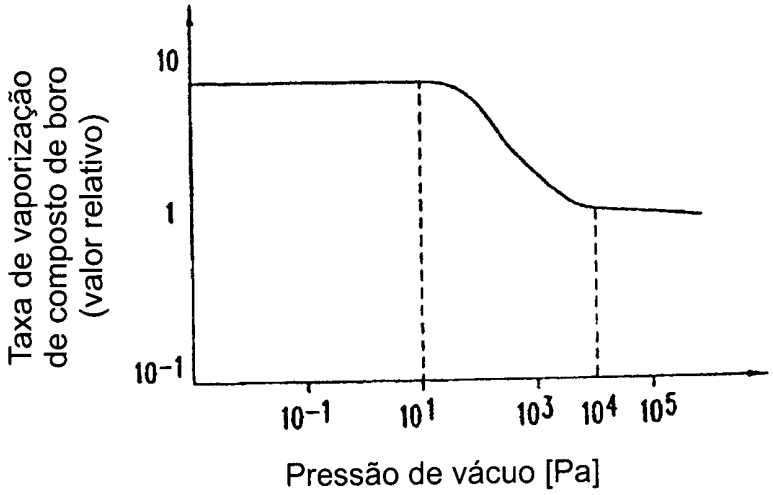

Taxa de vaporização de composto de boro (valor relativo)
10
1
10−1
10−1
101
103
104
105
Pressão de vácuo [Pa]

FIG.6

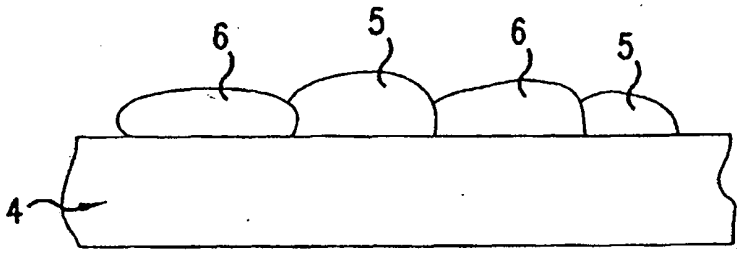


FIG.7A

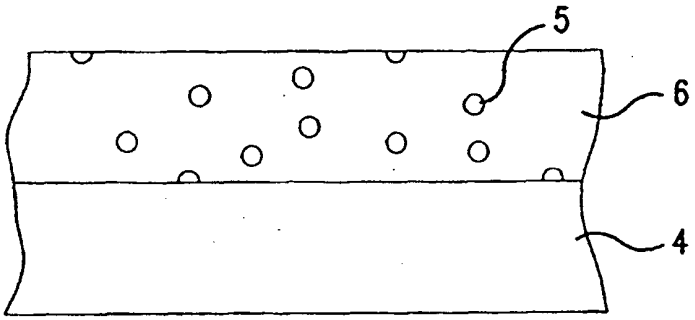


FIG.7B

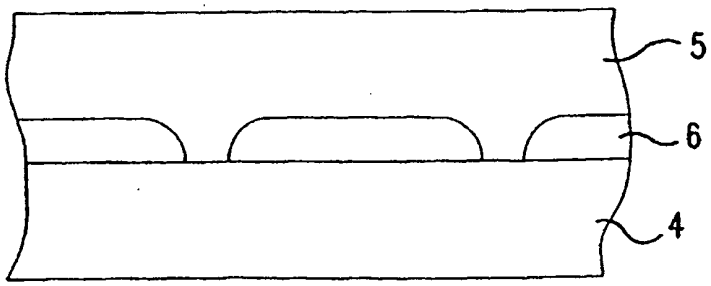


FIG.7C

PI0608572-5

RESUMO

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

A presente invenção refere-se a um método para a produção de uma grande quantidade de silício de alta pureza e baixo custo útil em uma bateria solar. O método inclui as etapas de preparar o silício fundido, preparar uma escória, colocar o silício fundido e a escória em contato um com o outro e expor pelo menos a escória à pressão de vácuo.