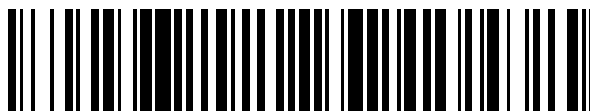


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 573**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/037** (2006.01)

**C30B 11/14** (2006.01)

**C30B 29/06** (2006.01)

**H01L 31/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2007 E 07870238 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2089319**

54 Título: **Procedimiento de purificación de silicio metalúrgico por solidificación dirigida**

30 Prioridad:

**02.11.2006 FR 0609584**

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

**04.12.2013**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:

**SERVANT, FLORENCE;  
CAMEL, DENIS y  
DREVET, BÉATRICE**

74 Agente/Representante:

**POLO FLORES, Carlos**

**ES 2 432 573 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de purificación de silicio metalúrgico por solidificación dirigida

5 **Ámbito técnico de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento de purificación de silicio metalúrgico por solidificación dirigida para obtener un silicio de calidad solar o fotovoltaica.

10 **Estado de la técnica**

Las células fotovoltaicas se fabrican generalmente a partir de silicio cristalizado. Los lingotes de silicio utilizados presentan mayoritariamente una estructura multicristalina: se encuentran constituidos por granos microcristalinos no orientadas, con un tamaño típico de alrededor de un centímetro, unidos entre sí por los límites de grano y siendo el resultado de un crecimiento columnar. Su crecimiento se lleva a cabo en un horno de cristalización, por ejemplo, de tipo HEM (del inglés «*Heat Exchange Method*», método de intercambio de calor) o de tipo Bridgman, que permite cristalizar una carga de silicio en un crisol con un gradiente de temperatura axial controlado, asegurando así un crecimiento columnar.

La cristalización comienza generalmente por una germinación de pequeños cristales que germinan a partir del fondo del crisol y, cuando se ha establecido un régimen estacionario de frente plano, el proceso continúa con el crecimiento de granos columnares de mayor tamaño.

Se distinguen tres tipos de silicio elemental en función de su contenido de impurezas metálicas:

- 25 - silicio metalúrgico, que presenta un contenido de impurezas metálicas superior al 0,01 %,
- silicio de calidad solar, que presenta un contenido de impurezas metálicas comprendido entre el 0,01 % y el 0,000001 %,
- 30 - y el silicio microelectrónico, que presenta un contenido de impurezas metálicas inferior al 0,000001 %.

Por otra parte, a menudo se entiende por silicio de calidad solar (SoG-Si, del inglés «*Solar Grade Silicon*») el material antes de la cristalización definitiva, y por silicio fotovoltaico (PV) el material después de la cristalización definitiva del sólido destinado a formar las células fotovoltaicas.

La materia prima utilizada para la cristalización del silicio de calidad solar a menudo procede de residuos microelectrónicos que, por consiguiente, presentan una pureza muy superior a la pureza requerida para las aplicaciones fotovoltaicas. Con el objetivo de hacer frente a la actual escasez de residuos de silicio microelectrónico y a la creciente demanda de silicio de calidad solar o fotovoltaica, se están buscando soluciones de purificación de silicio metalúrgico menos costosas y más sencillas que los procedimientos en fase gas utilizados en la actualidad.

El documento WO03/014019 propone un procedimiento de purificación por tratamiento con plasma seguido de una separación en lingotera. Sin embargo, incluso si se lleva el procedimiento de purificación por segregación hasta el límite, este procedimiento solo permite reducir el contenido de impurezas metálicas en un factor de 25, mientras que se puede prever una reducción mucho mayor habida cuenta de los coeficientes de partición en el silicio, de aproximadamente  $10^{-5}$  para el hierro y de  $10^{-4}$  para la mayor parte de las demás impurezas metálicas.

Una solución adoptada en el procedimiento PHOTOSIL®, descrita en el documento FR2831881, consiste en purificar el silicio metalúrgico mediante un proceso en fase líquida de tres etapas sucesivas. La primera consiste en fundir el silicio y, seguidamente, verterlo en una lingotera para segregar rápidamente las impurezas (en particular, las impurezas metálicas). La segunda etapa de purificación se lleva a cabo por tratamiento con plasma en un baño líquido para obtener un silicio de calidad solar (SoG-Si). Finalmente, la última etapa es la cristalización-segregación del silicio en un lingote multicristalino de calidad fotovoltaica (PV). Sin embargo, la etapa de cristalización también presenta límites de purificación (factor de aproximadamente 100) a pesar del buen control de las condiciones térmicas en un horno de cristalización.

El documento GB 2084978 describe un procedimiento para la purificación de silicio que utiliza un germen y una interfase sólido/líquido semiesférica.

Asimismo, el documento EP 0748884 describe un sistema de control de la temperatura adaptado a una cristalización a partir de un germen monocristalino con el fin de aumentar la repetibilidad del crecimiento del silicio con excelentes propiedades cristalográficas.

65

**Objeto de la invención**

El objeto de la invención consiste en dar a conocer un procedimiento sencillo que permita purificar silicio metalúrgico con el fin de obtener silicio de calidad solar o fotovoltaica que presente una buena pureza.

De acuerdo con la invención, este objeto se consigue mediante las reivindicaciones adjuntas y, más particularmente, por el hecho de que el procedimiento comprende una etapa de cristalización usando por lo menos un germen de silicio, que presenta preferentemente una pureza de silicio de calidad al menos solar, que recubre el fondo del crisol.

**Breve descripción de los dibujos**

Otras ventajas y características se extraerán más claramente de la descripción que viene a continuación de las formas particulares de realización de la invención, dadas a título de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos anexos, en los que:

- las figuras 1 y 2 representan, respectivamente, dos etapas de una forma de realización particular del procedimiento de acuerdo con la invención.

**Descripción de una forma de realización preferente de la invención**

La figura 1 representa un crisol 1 para la purificación de silicio metalúrgico por solidificación dirigida para obtener un silicio de calidad solar o fotovoltaica que presente una pureza predeterminada. En una etapa de cristalización, se utiliza al menos un germen de silicio 2 que presenta preferentemente una pureza de calidad al menos solar.

el germen de silicio presenta, por ejemplo, una pureza de calidad solar o fotovoltaica (que presenta un contenido de impurezas metálicas comprendido entre el 0,01 % y el 0,000001 %), o incluso una pureza de calidad microelectrónica (que presenta un contenido de impurezas metálicas inferior al 0,000001 %). En particular, se puede utilizar un germen 2 de calidad solar o fotovoltaica que presenta un contenido de impurezas metálicas inferior al 0,01 %, por ejemplo del 0,0001 %.

El germen de silicio 2 presenta, idealmente, una pureza superior o sustancialmente igual a la pureza predeterminada del silicio de calidad solar que se desea obtener.

En las figuras 1 y 2, por ejemplo, se utilizan tres gérmenes 2. Los gérmenes 2 de las figuras 1 y 2 están constituidos por obleas de silicio y se encuentran dispuestos sobre el fondo del crisol 1.

En la figura 1, el crisol se carga con silicio metalúrgico 3 que, preferentemente, se encuentra dispuesto sobre una capa intermedia 4 de silicio sólido de calidad al menos metalúrgica. La capa intermedia 4 se encuentra dispuesta sobre los gérmenes de silicio 2. La carga de silicio metalúrgico 3 se puede disponer en el crisol 1 en forma líquida o sólida.

Al calentar intensamente el crisol 1 a través de la parte superior, un frente de separación 5 entre una fase líquida superior y una fase sólida inferior desciende en la dirección del fondo del crisol 1, de manera que la capa intermedia 4 se funde progresivamente, como se ilustra en la figura 1.

Cuando la carga de silicio metalúrgico 3 (y cuando se encuentra presente la capa intermedia 4) se ha fundido por completo, el germen 2 comienza a fundirse. En este momento se aumenta la potencia de refrigeración a través del fondo del crisol, de manera que el frente de separación 5 entre las fases líquida y sólida se detenga en la parte superior del germen 2 y se desplace progresivamente hacia la parte superior del crisol 1, como se ilustra en la figura 2. De este modo, la fase sólida que se cristaliza en la parte inferior del crisol 1 es de silicio de calidad solar o fotovoltaica.

La purificación se lleva a cabo durante la cristalización gracias al del germen 2 de silicio de calidad solar o fotovoltaica o microelectrónica que recubre el fondo del crisol 1. La ventaja del uso del germen de silicio 2, y en particular de calidad al menos solar, consiste en permitir una buena segregación del silicio metalúrgico 3. En efecto, en ausencia del germen sobre la totalidad del fondo del crisol, una fase transitoria de germinación heterogénea iniciada a partir del fondo del crisol 1 o del fondo de una lingotera, provoca la formación de un frente de solidificación desestabilizado, hecho que resulta perjudicial para la pureza del lingote obtenido, incluso si la posterior solidificación estacionaria se realiza en condiciones ideales, es decir, por ejemplo con un frente plano, una velocidad de crecimiento lenta y una agitación eficaz del baño. Esta limitación tiene una doble causa: la solidificación dendrítica del líquido sobrefundido tiene como resultado la incorporación de un líquido rico en impurezas en la matriz de silicio sólido formado. Seguidamente, la migración de este líquido según el gradiente de temperatura provoca el ascenso de las impurezas por el sólido formado posteriormente.

Por medio del germen 2 de silicio de calidad al menos solar, se obtienen tasas de purificación mucho mejores

(próximas a los valores esperados teóricamente) en comparación con las realmente obtenidas cuando la segregación se realiza en una lingotera o cuando la cristalización se lleva a cabo sin germen. Otra ventaja viene dada por la posibilidad de realizar las operaciones de segregación y de cristalización en una sola etapa, o incluso por poder suprimir las etapas preliminares de segregación. Por último, el uso del germen 2 de silicio de calidad al menos solar aumenta el estado cristalino del lingote obtenido, ofreciendo al mismo tiempo una mayor flexibilidad en la elección de las condiciones térmicas del crecimiento.

El germen 2 utilizado puede ser multicristalino o monocristalino y de pureza superior o sensiblemente igual a la pureza deseada en el lingote. Este puede originarse a partir de una cristalización anterior o, para la primera fusión, puede estar constituido por obleas de silicio multicristalinas o monocristalinas, en función de si se desea orientar los granos del lingote formado o no. En efecto, se puede conseguir una orientación cristalográfica del silicio de calidad solar o fotovoltaica que se desea formar mediante el uso de un germen 2 monocristalino o multicristalino con textura (es decir, con granos que presentan una orientación cristalográfica preferente en la dirección de solidificación).

Debido al gran tamaño de los crisoles de cristalización 1, se disponen de forma adyacente entre sí varios gérmenes 2 rectangulares o cuadrados para recubrir el fondo del crisol 1 limitando los espacios entre dos gérmenes 2. Sin embargo, también se puede utilizar un solo germen macizo para recubrir todo el fondo del crisol 1. Por otra parte, no resulta necesario que el germen o los gérmenes lleguen estrictamente a las paredes verticales, dado que esta zona será posteriormente descortezada. El estado cristalino del germen 2 únicamente tiene importancia de cara a la calidad cristalina. Ventajosamente, si se pavimenta el fondo, basta con que se disponga lo suficientemente unido como para que el líquido fundido no fluya entre los gérmenes y llegue al fondo del crisol. Podría usarse un pavimento obtenido con gérmenes de 1 cm de grosor separados 1 mm, dado que la solidificación tiene lugar antes de que el líquido alcance el fondo del crisol. Ventajosamente, pueden disponerse las separaciones de los gérmenes en las futuras zonas de corte de los lingotes con el fin de evitar la contaminación de las zonas útiles del lingote. Por otra parte, la asociación con una solidificación unidireccional permite un ascenso vertical de las impurezas que limita la contaminación de la zona central útil del lingote.

La carga de silicio metalúrgico 3 presenta una pureza de tipo metalúrgico, bien sea extraída directamente de hornos de reducción de sílice o bien purificada por tratamiento con plasma o refinado, por ejemplo. La carga puede disponerse directamente sobre el germen 2 si la altura del germen 2 y el control de las condiciones térmicas lo permiten. Como se ha descrito anteriormente, la carga también se puede superponer sobre la capa intermedia 4 de silicio de calidad metalúrgica equivalente a la de la carga. La capa intermedia 4, diseñada para ser fundida, puede proceder de una solidificación rápida realizada en una lingotera. La ventaja de la capa intermedia 4 consiste en evitar la fusión de germen 2 y, por lo tanto, actuar como amortiguador térmico. De esta forma, el contacto entre el germen 2 y el silicio líquido resulta menos violento que sin la capa intermedia 4 y de forma homogénea sobre toda la superficie del germen 2. Además, la capa intermedia 4 facilita la colocación de forma adyacente entre sí de varios gérmenes 2, al mantenerlos mecánicamente. Esto permite realizar un crecimiento sobre los gérmenes con un frente plano ascendente 5 (figura 2) desde el comienzo de la solidificación, lo que resulta indispensable para la segregación y la cristalización. La capa intermedia 4 se convierte en particularmente ventajosa en un procedimiento que utilice una colada de silicio fundido sobre el germen 2 con el fin de evitar el deterioro del germen debido al efecto del choque térmico.

Es posible insertar un espacio adicional entre el germen 2 y la capa intermedia 4 con el fin de separar la capa intermedia 4 y el germen 2 en un espacio predeterminado, lo que permite lograr un mejor control de la puesta en contacto del germen 2 con el silicio líquido. El espacio predeterminado se obtiene por medio de una gran rugosidad de una cara posterior 8 de la capa intermedia 4 dispuesta frente al germen 2.

Una sencilla medición de la temperatura realizada en el fondo del crisol 1, es decir, en el nivel del germen 2, permite detectar un salto de temperatura cuando el silicio líquido entra en contacto con el germen 2. Cuando se detecta tal aumento de temperatura en el nivel del germen 2, el aumento de una potencia de refrigeración en el fondo del crisol 1 permite invertir la dirección del frente de separación de fases 5 e iniciar la cristalización. Por consiguiente, el uso de una capa intermedia 4, asociada con el procedimiento anterior, permite minimizar el grosor necesario del germen 2, manteniendo al mismo tiempo su calidad cristalina.

En la configuración con frente de solidificación plano, también se favorece la consecución de una buena segregación gracias a la eficaz convección del baño de silicio. La convección se puede amplificar o bien complementando el aporte de calor de la superficie superior por aportes laterales o bien mediante la adición de una convección forzada, por ejemplo por medio de un campo magnético alternativo, giratorio o deslizante.

La extracción de calor se lleva a cabo preferentemente mediante la colocación de la superficie inferior del germen en contacto directo con un suelo conductor térmico, a diferencia de los procedimientos convencionales en los que el silicio se encuentra separado del suelo de refrigeración por medio de un fondo de crisol aislante hecho de sílice. El suelo se pone en contacto con un circuito de refrigeración a través de una interfaz que presenta un coeficiente de intercambio de calor de valor predeterminado. Esta configuración ofrece la posibilidad de lograr mayores flujos de extracción de calor que los procedimientos convencionales, que utilizan un crisol de sílice. De este modo, se obtiene

5 un gradiente de temperatura superior en el líquido y/o una velocidad de solidificación más elevada y/o una mayor altura del lingote cristalizado, lo que permite aumentar la productividad, al tiempo que se garantiza la estabilidad morfológica del frente de solidificación. El flujo de calor se realiza de forma casi unidireccional y las isoterms en el silicio sólido 6 son casi planas, debido a una temperatura uniforme del circuito de refrigeración, un coeficiente de intercambio de calor uniforme y gracias a pantallas térmicas laterales 7 representadas en las figuras 1 y 2. Así pues, se garantiza un crecimiento columnar y se minimizan las tensiones termomecánicas en el sólido refrigerado 6.

10 La solución ideal consiste en trabajar en un horno de tipo Bridgman con calefacción fija, a través de la parte superior y de los lados, y un desplazamiento del lingote hacia abajo al mismo ritmo que el frente de solidificación. Tal configuración permite, por una parte, obtener una buena convección en la parte líquida (lo que permite segregar y no desestabilizar el frente 5 a nivel microscópico) y, por otra parte, garantizar unas isoterms planas en el silicio sólido 6.

15 La velocidad del frente 5 durante la solidificación y el gradiente de temperatura, determinado por el calor extraído, se optimizan de la siguiente manera: para las condiciones de convección realmente presentes en el crisol 1, se determina mediante un ensayo la velocidad máxima de solidificación compatible con la segregación deseada. Seguidamente, se elige un gradiente de temperatura lo suficientemente alto como para garantizar la estabilidad morfológica del frente 5 a la velocidad de solidificación elegida y para la composición dada de la carga de silicio metalúrgico.

20 Por ejemplo, el calentamiento del baño en un horno de tipo Bridgman se lleva a cabo por calentamiento de los elementos calefactores colocados en la parte superior y en los lados del silicio fundido. El flujo de calor lateral induce un movimiento de convección natural en el baño, descendente en el eje y ascendente en la periferia. La extracción de calor se realiza colocando el germen en contacto directo con un suelo conductor hecho de grafito. La extracción viene determinada al comienzo por la radiación del grafito en la cámara refrigerada y, seguidamente, por el intercambio de calor por convección con la atmósfera a menor temperatura. El germen 2 utilizado es preferentemente una oblea de silicio multicristalino con un grosor típico de 1 cm, extraída, por ejemplo, a partir de un lingote utilizado para la fabricación de células fotovoltaicas. Una capa intermedia 4 con un grosor típico de 1 cm se origina a partir de una segregación previa por colada en una lingotera.

30 En un segundo ejemplo, el calentamiento del baño en un horno de tipo HEM se realiza por medio de un sistema de calentamiento por inducción. Inicialmente, el silicio se calienta por medio de un susceptor de grafito situada en la parte superior. Tan pronto como el silicio comienza a derretirse, el acoplamiento electromagnético directo sobre el silicio completa el calentamiento y provoca una agitación adicional del líquido. La extracción de calor se realiza poniendo en contacto el suelo conductor con un sistema de refrigeración capaz de evacuar por lo general  $100 \text{ kW/m}^2$ . El germen 2 utilizado está compuesto de varias placas de silicio multicristalino, cortadas de lingotes producidos de antemano por cristalización direccional sin germen. Una capa intermedia 4 se origina a partir de una segregación previa por colada en una lingotera.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la purificación de silicio metalúrgico (3) por solidificación dirigida con el fin de obtener silicio de calidad solar o fotovoltaica (6), procedimiento **caracterizado porque** comprende una etapa de cristalización usando un germen de silicio (2) que recubre el fondo del crisol.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el germen de silicio (2) presenta una pureza de calidad al menos solar.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el germen de silicio (2) presenta una pureza de calidad al menos microelectrónica.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el germen de silicio (2) presenta una pureza de calidad solar o fotovoltaica.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, presentando el silicio de calidad solar o fotovoltaica (6) una pureza predeterminada, el germen de silicio (2) presenta una pureza al menos igual a la pureza predeterminada del silicio de calidad solar o fotovoltaica (6).
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** el germen de silicio (2) presenta una pureza sensiblemente igual a la pureza predeterminada del silicio de calidad solar o fotovoltaica (6).
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el germen de silicio (2) proviene de una cristalización anterior.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el germen de silicio (2) está formado por una oblea de silicio.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** comprende el uso de un germen (2) monocristalino o multicristalino con textura.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** se disponen de forma adyacente entre sí varios gérmenes (2) rectangulares.
- 35 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** se dispone una capa intermedia (4) de silicio sólido de calidad al menos metalúrgica sobre el germen de silicio (2) y se dispone una carga de silicio metalúrgico (3) sobre la capa intermedia (4).
- 40 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la capa intermedia (4) y el germen (2) están separados por un espacio predeterminado.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** el espacio predeterminado se obtiene por medio de una gran rugosidad de una cara de la capa intermedia (4) dispuesta frente al germen (2).
- 45 14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** comprende la medición de la temperatura al nivel del germen (2) y, cuando se detecta un aumento de la temperatura al nivel del germen (2), el aumento de una potencia de refrigeración con el fin de iniciar la cristalización.
- 50 15. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** una cara inferior del germen (2) se coloca en contacto directo con un suelo conductor térmico.

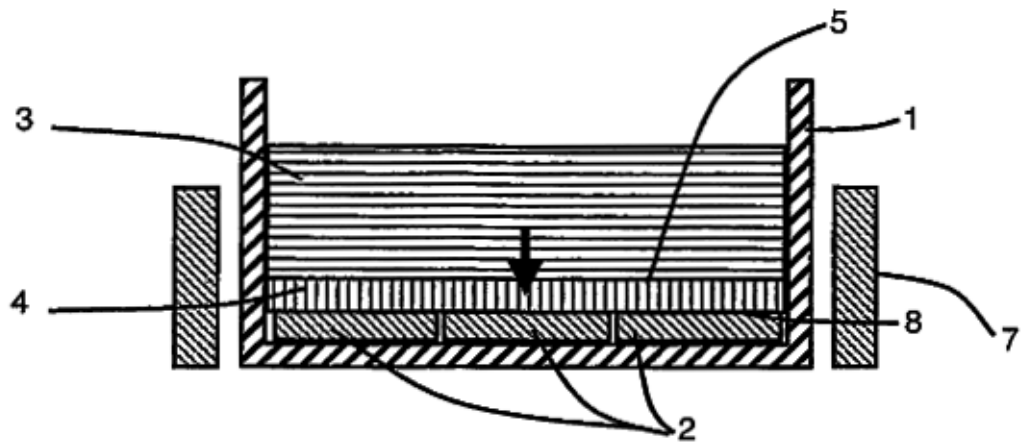


Figura 1

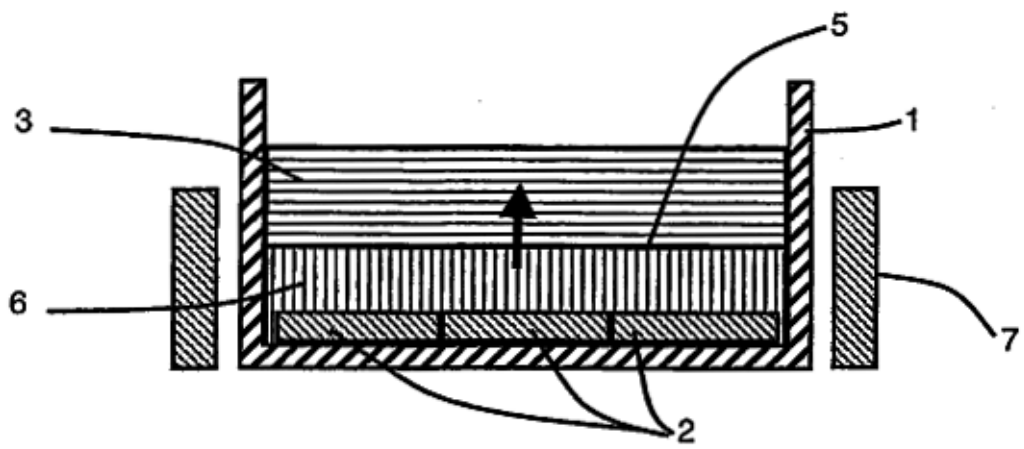


Figura 2