

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 725**

51 Int. Cl.:

C01B 33/037 (2006.01)

C30B 11/00 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

C30B 13/00 (2006.01)

C30B 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2004 E 04701439 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1699737**

54 Título: **Método para obtener materia prima de silicio para células solares**

30 Prioridad:

29.12.2003 NO 20035830

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

06.02.2014

73 Titular/es:

**ELKEM AS (100.0%)
HOFFSVEIEN 65 B
0377 OSLO, NO**

72 Inventor/es:

**ENEBAKK, ERIK;
FRIESTAD, KENNETH;
TRONSTAD, RAGNAR;
ZAHEDI, CYRUS y
DETHLOFF, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 441 725 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

Método para obtener materia prima de silicio para células solares

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de materia prima de silicio para la producción de obleas para células solares.

Antecedentes de la técnica

10 En los últimos años, las células solares fotovoltaicas se han producido a partir de polisilicio de grado electrónico ultra puro virgen (EG-Si, del inglés electronic grade) complementado con trozos, recortes y rechazos adecuados procedentes de la industria del circuito integrado electrónico. Como resultado de la reciente recesión experimentada por la industria de la electrónica, la capacidad de producción sobrante de polisilicio se ha adaptado para proporcionar grados de menor coste adecuados para la fabricación de células solares fotovoltaicas. Esto ha traído un alivio temporal a un mercado de otro modo forzado hacia calidades de materias primas de silicio de grado solar (SoG-Si, del inglés solar grade). Con la demanda de dispositivos electrónicos regresando a los niveles normales, se espera que una parte importante de la capacidad de producción de polisilicio se asigne de nuevo a abastecer la industria electrónica, dejando a la industria fotovoltaica escasa en el suministro. La falta de una fuente de SoG-Si específica y de bajo coste y el desarrollo del desajuste resultante en el suministro se consideran hoy en día como uno de los más serios obstáculos para el crecimiento de la industria fotovoltaica.

20 En los últimos años, se han hecho varios intentos de desarrollar nuevas fuentes para el SoG-Si que sean independientes de la cadena de valor de la industria de la electrónica. Los esfuerzos abarcan la introducción de nuevas tecnologías a las actuales rutas del procesado de polisilicio para reducir significativamente el coste, así como el desarrollo de procesos de refinado metalúrgicos que purifiquen el abundantemente disponible silicio de grado metalúrgico (MG-Si, del inglés metallurgical grade) al necesario grado de pureza. Hasta el momento no se ha logrado reducir significativamente el coste de producción al mismo tiempo que proporcionar una adecuada pureza para la materia prima de silicio que se ajuste al requisito del rendimiento de las células solares fotovoltaicas producidas a partir de las calidades actuales de las materias primas convencionales de silicio.

25 El Documento de Patente de los EE.UU. de número US 4.247.528 describe la reducción de sílice en un reactor de arco directo, usando carbono. El documento de patente europea de número EP 1288163 describe un sistema para producir silicio purificado. El documento de patente de los EE.UU. de número US 2002/0021996 discute un método de purificar silicio por alimentación de un gas de inyección en un fundido líquido que contiene silicio fundido impuro. El documento de patente de los EE.UU. de número US 5.788.945 describe la eliminación de las impurezas del silicio mediante tratamiento con escorias. El documento de patente de los EE.UU. de número US 5.961.944 se refiere a un proceso y aparato para la producción en continuo de silicio policristalino a partir de silicio metálico u óxido de silicio y para la fabricación de una oblea mediante el uso del mismo.

35 En la producción de células solares fotovoltaicas se prepara, funde y solidifica direccionalmente una carga de materia prima de SoG-Si en un lingote cuadrado en un horno de fundición especializado. Antes de la fusión, la carga que contiene la materia prima de SoG-Si se dopa con boro o fósforo para producir lingotes de tipo-p o lingotes de tipo-n, respectivamente. Con pocas excepciones, las células solares comerciales producidas hoy en día se basan en material de lingotes de silicio de tipo-p. La adición del único agente dopante (por ejemplo, boro o fósforo) se controla para obtener una resistividad eléctrica preferida en el material, por ejemplo en el intervalo entre 0,5-1,5 ohm cm. Esto se corresponde a una adición de 0,02-0,2 ppm (átomos) de boro cuando se desea un lingote de tipo-p y se usa una materia prima de SoG-Si de una calidad intrínseca (silicio prácticamente puro con un contenido insignificante de agentes dopantes). El procedimiento de dopaje supone que el contenido del otro agente dopante (en este ejemplo el caso del fósforo) es insignificante ($P < 1/10 B$).

45 Si se usa una materia prima de SoG-Si de un único agente dopante de una resistividad dada en diversos niveles de adición en la carga, la adición del agente dopante se ajusta para tener en cuenta la cantidad del agente dopante ya presente en el material de materia prima pre-dopada.

Las calidades de la materia prima de un único agente dopante de tipo-n y de tipo-p también se pueden mezclar en la carga para obtener un denominado lingote "compensado". El tipo y la resistividad de cada componente de la mezcla de carga se deben conocer para obtener las propiedades deseadas del lingote.

50 Después de la colada, el lingote solidificado se corta en bloques con la huella de las células solares resultantes, por ejemplo, con un área de superficie de 125 mm x 125 mm. Los bloques se cortan en obleas mediante un equipo comercial de sierra multi-hilo.

55 Las células solares fotovoltaicas se producen a partir de las obleas en una serie de etapas de proceso de las cuales las más importantes son el decapado químico de la superficie, la difusión del emisor de POCl_3 , la deposición del PECVD SiN , el aislamiento de los bordes y la formación de los contactos en el parte frontal y posterior.

Descripción de la invención

Por la presente invención se ha encontrado ahora que se pueden producir células solares fotovoltaicas que satisfacen los objetivos de eficacia comercial a partir de una materia prima de SoG-Si producida a partir de silicio de grado metalúrgico por medio de los procesos de refinado metalúrgico diseñados específicamente para la aplicación de materia prima de energía de tipo solar fotovoltaica.

La presente invención se refiere a un método para la producción de una materia prima de silicio, siendo la materia prima de silicio para la producción de lingotes de silicio solidificado direccionalmente por el método de Czochralski, por zona de flotación o multi-cristalino, láminas de silicio delgadas o cintas para la producción de obleas de silicio para células solares fotovoltaicas, cuyo método está caracterizado porque el silicio de grado metalúrgico producido en un horno de arco eléctrico mediante un horno de reducción carbotérmica y que contiene hasta 300 ppm (átomos) de boro y hasta 100 ppm (átomos) de fósforo se somete a las siguientes etapas de refinado:

a) tratamiento del silicio de grado metalúrgico con una escoria de calcio-silicato para reducir el contenido de boro del silicio a entre 0,3 ppm (átomos) y 5,0 ppm (átomos);

b) solidificar el silicio tratado con escorias de la etapa a);

c) lixiviar el silicio de la etapa b) en al menos una etapa de lixiviación mediante una disolución de lixiviación ácida para eliminar impurezas;

d) fundir el silicio de la etapa c);

e) solidificar el silicio fundido de la etapa d) en la forma de un lingote mediante solidificación direccional;

f) eliminar la parte superior del lingote solidificado de la etapa e) para proporcionar un lingote de silicio que contiene 0,3 a 5,0 ppm (átomos) de boro, 0,5 a 3,5 ppm (átomos) de fósforo y menos de 150 ppm (átomos) de elementos metálicos y menos de 100 ppm (átomos) de carbono distribuidos en el material;

g) triturar y/o tamizar el silicio de la etapa f).

Se ha encontrado que la materia prima de silicio producida según este método es muy adecuada para la producción de lingotes solidificados direccionalmente, láminas delgadas y cintas para la producción de obleas para células solares fotovoltaicas con una eficacia comparable a las células solares comerciales.

La materia prima de silicio de la presente invención se usa para producir lingotes de silicio solidificados direccionalmente por el método de Czochralski, por zona de flotación o multi-cristalino, láminas delgadas y cintas para la producción de obleas de silicio para células solares fotovoltaicas, caracterizados porque la materia prima de silicio contiene entre 0,3 y 5,0 ppm (átomos) de boro, entre 0,5 y 3,5 ppm (átomos) de fósforo, menos de 150 ppm (átomos) de elementos metálicos y menos de 100 ppm (átomos) de carbono distribuidos en el material.

Preferiblemente, la materia prima de silicio (SoG-Si) comprende menos de 50 ppm (átomos) de elementos metálicos.

La materia prima de silicio difiere substancialmente de una mezcla de carga compuesta de varias calidades de materia prima de silicio que contiene boro y fósforo como se describieron anteriormente y que contienen niveles más elevados de boro y fósforo. Sorprendentemente se ha encontrado que la materia prima de silicio de la presente invención se puede usar para producir células solares con una eficacia tan buena como la de las células solares comerciales producidas a partir de silicio de grado electrónico.

La materia prima de silicio se puede usar para producir lingotes de silicio solidificados direccionalmente por el método Czochralski, por zona de flotación o multi-cristalino, láminas delgadas de silicio o cintas para producir obleas para células solares con alta eficacia. Los lingotes de silicio, las láminas delgadas o las cintas producidas a partir de la materia prima de silicio contendrán entre 0,3 y 5,0 ppm (átomos) de boro y entre 0,5 ppm (átomos) y 3,5 ppm (átomos) de fósforo, y tendrán un cambio del tipo característico desde el tipo-p al tipo-n o desde el tipo-n al tipo-p en una posición entre el 40 y el 99 % de la altura del lingote o del espesor de la lámina o de la cinta. El perfil de la resistividad de los lingotes solidificados direccionalmente producidos a partir de la materia prima de la presente invención se describe mediante una curva con un valor en el punto de partida entre 0,4 y 10 ohm·cm y donde el valor de la resistividad aumenta hacia el punto de cambio de tipo.

En una realización, el lingote de silicio, la lámina delgada o la cinta tiene un valor inicial de resistividad de entre 0,7 y 3 ohm·cm.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama que muestra la resistividad como una función de la altura del lingote para un primer lingote de silicio según la invención, y,

La Figura 2 es un diagrama que muestra la resistividad como una función de la altura del lingote para un segundo lingote de silicio según la invención.

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1

5 Producción de la materia prima de silicio

Se trató silicio de grado metalúrgico comercial producido mediante reducción carbotérmica en un horno de arco eléctrico con una escoria de silicato de calcio para eliminar principalmente el boro. El boro se extrajo desde el silicio fundido hacia la fase de la escoria. El silicio solidificó con cristales de silicio muy puros mientras que las impurezas permanecieron en el fundido hasta que solidificó la mayor parte del silicio. Las impurezas terminaron en los límites de grano en el silicio solidificado.

10

El silicio solidificado se sometió a lixiviación ácida mediante la cual se atacaron las fases intergranulares y éstas se disolvieron junto con las impurezas. El silicio granular no disuelto restante se fundió y se refinó adicionalmente para ajustar la composición antes de la molienda y el tamizado para obtener la materia prima de silicio para el silicio de grado solar.

15

Por el método anterior, se produjeron dos cargas de materia prima de silicio. El contenido de boro y fósforo de las dos muestras de materia prima de silicio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Nº de Muestra	Boro ppm (átomos)	Fósforo ppm (átomos).
1	3,3	3,2
2	1,2	1,1

Ejemplo 2

20 Producción de lingote de silicio solidificado direccionalmente, obleas y células solares

Se usó la materia prima de silicio producida según el método descrito en el Ejemplo 1 para producir dos lingotes de silicio solidificado direccionalmente según la invención. Como referencia se usaron obleas de Si multi-cristalino comercial. Se usó un horno Crystalox DS250 para producir el lingote. Se usó un crisol circular de cuarzo con un diámetro interior de 25,5 cm y 20 cm de altura capaz de contener aproximadamente 12 kg de materia prima. Los lingotes producidos se cortaron en bloques de 100 cm² y 156 cm² y, a continuación, se cortaron en obleas mediante una sierra. A partir de estos bloques, se produjeron un gran número de obleas con un espesor en el intervalo de 300-330 µm para el procesado de células.

25

En la Tabla 2 se muestran el contenido de boro y de fósforo al 20% de la altura de los dos lingotes.

Tabla 2. Análisis químico para el lingote Nº 1 y Nº 2 al 20 % de la altura.

Nº de Lingote	Boro ppm (átomos)	Fósforo ppm (átomos)
1	2,8	1,3
2	1,0	0,3

30

La resistividad volumétrica de las obleas cortadas se midió a través de todos los bloques mediante una sonda de cuatro puntos sobre, al menos, cada cinco obleas desde abajo hacia arriba. En las Figuras 1 y 2 se muestra el perfil de la resistividad volumétrica para el lingote Nº 1 y Nº 2, respectivamente. Las Figuras 1 y 2 muestran que la resistividad es sustancialmente constante desde la parte inferior del lingote y hasta aproximadamente 3/4 partes de la altura del lingote cuando el material cambia del tipo-p al tipo-n.

35

El tipo mayoritario de portadores en el bloque de silicio se determinó por medición cualitativa del coeficiente de Seebeck. Se aplicaron las mediciones de resistividad y del efecto Hall usando la geometría van der Paw para obtener la resistividad, la concentración de portadores y la movilidad sobre obleas seleccionadas de la parte superior, media e inferior de cada lingote.

- 5 Todas las obleas se lixiviaron con NaOH durante 9 minutos a 80° para la eliminación de los daños de la sierra, seguido del lavado con agua desionizada, HCl, agua desionizada y HF al 2 %.

Para estudiar el efecto de la retención de la luz, se aplicó isotexturización en lugar de la lixiviación con NaOH sobre obleas cortadas seleccionadas. Este método combina la eliminación del daño de la sierra sobre la superficie de la oblea cortada y aplica una texturización de superficie en una etapa.

- 10 Se fabricaron células solares mediante difusión del emisor POCl_3 , deposición de PECVD SiN, y aislamiento de los bordes mediante grabado con plasma. Los contactos de la parte delantera y trasera se hicieron mediante serigrafía y luego con calor.

En la Tabla 3 se muestra la eficacia de las células solares fabricadas. Se alcanzaron eficacias de hasta $\eta = 14,8\%$ (lingote N° 2), que excedían los valores de eficacia del material de referencia. Para la comparación se usaron como referencia obleas de Si monocristalino comercial.

15

Tabla 3:

Nº de Lingote	Área [cm ²]	Eficacia de la mejor célula [%]
1	156	14,3
2	156	14,8
Referencia para comparación	156	14,6

El resultado de la Tabla 3 muestra que se pueden obtener células solares con una eficacia comparable a y aún más alta que las de las células solares comerciales mediante la materia prima de silicio y los lingotes de silicio solidificados direccionalmente según la presente invención.

20

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para la producción de una materia prima de silicio, siendo la materia prima de silicio para la producción de lingotes de silicio solidificados direccionalmente por el método de Czochalski, por zona de flotación o multi-cristalino, láminas de silicio delgadas o cintas para la producción de obleas de silicio para células solares fotovoltaicas, caracterizado porque el silicio de grado metalúrgico producido en un horno de arco eléctrico mediante un horno de reducción carbotérmica y que contiene hasta 300 ppm (átomos) de boro y hasta 100 ppm (átomos) de fósforo se somete a las siguientes etapas de refinado:
- 5 a) tratamiento del silicio de grado metalúrgico con una escoria de calcio-silicato para reducir el contenido de boro del silicio a entre 0,3 ppm (átomos) y 5,0 ppm (átomos);
- 10 b) solidificar el silicio tratado con escoria de la etapa a);
- c) lixiviar el silicio de la etapa b) en al menos una etapa de lixiviación mediante una disolución de lixiviación ácida para eliminar las impurezas;
- d) fundir el silicio de la etapa c);
- e) solidificar el silicio fundido de la etapa d) en la forma de un lingote mediante solidificación direccional;
- 15 f) eliminar la parte superior del lingote solidificado de la etapa e) para proporcionar un lingote de silicio que contiene 0,3 a 5,0 ppm (átomos) de boro y 0,5 a 3,5 ppm (átomos) de fósforo, menos de 150 ppm (átomos) de elementos metálicos y menos de 100 ppm (átomos) de carbono distribuidos en el material;
- g) triturar y/o tamizar el silicio de la etapa f).

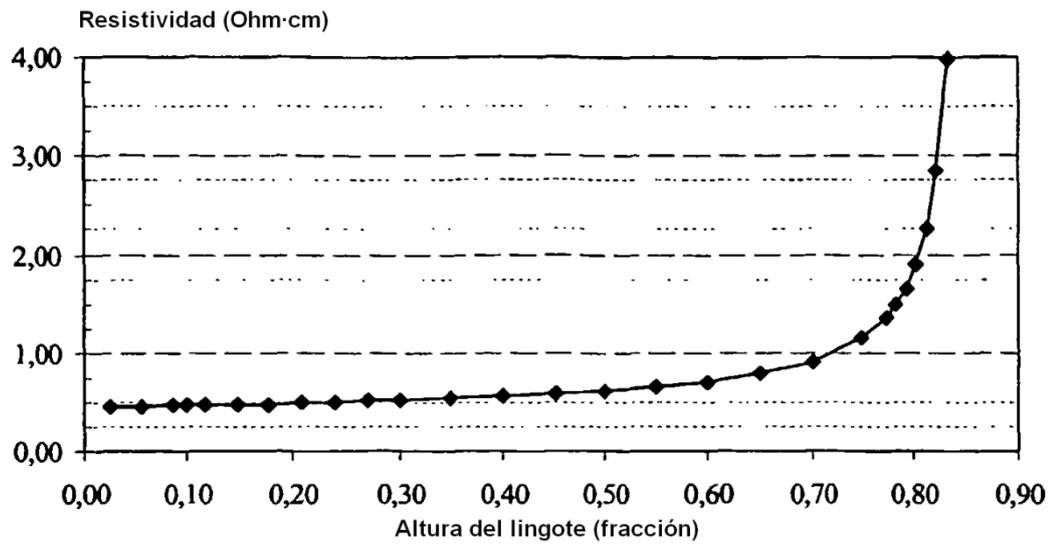


Figura 1

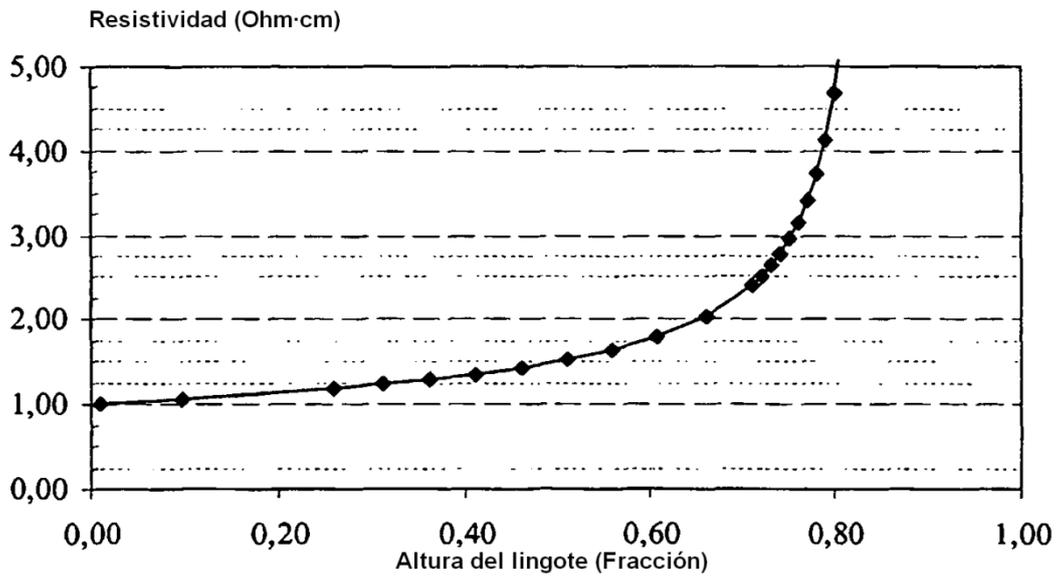


Figura 2