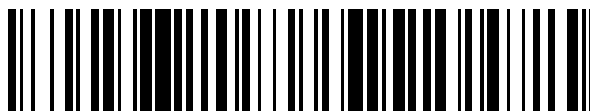


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 340**

51 Int. Cl.:

C30B 35/00 (2006.01)

C04B 35/591 (2006.01)

F27B 14/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11807894 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.01.2015 EP 2655705**

54 Título: **Crisoles**

30 Prioridad:

22.12.2010 EP 10196529

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

08.05.2015

73 Titular/es:

**STEULER SOLAR GMBH (100.0%)
Georg-Steuler-Str. 39
56203 Höhr-Grenzhausen, DE**

72 Inventor/es:

ROLIGHETEN, RUNE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 535 340 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

Crisoles

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de crisoles para la producción de lingotes de silicio y el crisol.

- 5 El silicio es un elemento con diverso uso industrial.
- Un uso en es aplicaciones fotovoltaicas. Para la industria fotovoltaica se necesita silicio ultrapuro.
- Debido a los problemas relacionados con el cambio climático y el suministro energético, la energía solar fotovoltaica está experimentando enormes desarrollos industriales. Para ser competitiva frente a las fuentes de energía tradicionales, es vital que el coste de la energía solar se reduzca.
- 10 Para la producción de células solares se emplea silicio policristalino y monocristalino. La cristalización del silicio se realiza generalmente mediante una cristalización en crisoles. Este procedimiento se basa en el efecto de que pueden producirse lingotes a partir de silicio fundido que se enfría lentamente. Es un procedimiento de solidificación direccional. Produce lingotes que se cortan en bloques más pequeños y después en obleas.
- 15 Para mantener la pureza del silicio, el crisol debe ser altamente inerte y deber permitir controlar un gradiente de temperatura durante la solidificación. Debido a que el crisol está en contacto directo con el silicio moldeado, el crisol puede ser una fuente de contaminación. El crisol debe ser químicamente inerte y soportar altas temperaturas de hasta 1500 °C durante periodos de tiempo relativamente largos.
- Los materiales típicos disponibles en el mercado son los crisoles fabricados con cuarzo (SiO₂). Durante la transformación de fase después del enfriamiento, el material de cuarzo generalmente se agrieta. Por tanto, los crisoles de cuarzo son de un solo uso. Las impurezas del material de cuarzo pueden difundirse hacia el material de la oblea, lo cual reduce la actuación eléctrica de las células solares.
- 20 Se han intentado introducir otros materiales, en especial nitruro de silicio (Si₃N₄) como material para crisoles.
- El documento WO 2007/148986 describe un crisol fabricado con un denominado "nitruro de silicio con enlaces nitruro". Según este documento, un material formado a partir de una suspensión de más del 60% en peso de partículas de nitruro de silicio y menos del 40% en peso de partículas de silicio se conforma en un crisol y se calienta en una atmósfera de nitrógeno.
- 25 El documento WO 2004/016835 divulga un procedimiento para la producción de crisoles mediante la presión en seco de partículas de silicio, seguido de una conversión en nitruro de silicio.
- El documento EP 0 268 166 divulga un material para la producción, por ejemplo, de crisoles que comprenden silicio, nitrógeno y oxígeno.
- 30 Además de estos intentos, aún no se han podido producir con éxito crisoles de nitruro de silicio que sean reutilizables y que permitan la producción de lingotes de alta calidad.
- Un objeto de la presente invención es proporcionar crisoles que solucionen al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior, en especial la producción de crisoles reutilizables y/o crisoles que permitan la producción de lingotes de silicio que tengan propiedades mejoradas.
- 35 Este objeto se resuelve mediante el procedimiento de la presente invención. El procedimiento de la presente invención es un procedimiento de fabricación de un crisol que comprende las etapas de:
- preparar una suspensión de sólidos y líquidos, consistiendo dichos sólidos en:
 - polvo de silicio metálico,
 - 40 - hasta 25% (en p/p) de polvo de SiC,
 - hasta 10% (en p/p) de SiN,
 - hasta 0,5% (en p/p) de un catalizador,
 - hasta 1% (en p/p) de un ligante,
 - formar la suspensión en un cuerpo verde de un crisol;

- calentar el cuerpo verde en una atmósfera de nitrógeno, que comprende opcionalmente un gas inerte, para que el silicio reaccione al menos parcialmente para formar nitruro de silicio.

5 Según la presente invención, en una primera etapa se prepara una suspensión. La suspensión comprende sólidos y líquidos. De los sólidos en el material, al menos 63,5% en peso es polvo de silicio metálico (partículas). A partir de una mezcla de sólidos y líquidos, los sólidos pueden recuperarse calentando la mezcla en una disposición abierta a una presión normal hasta una temperatura de 250 °C durante 24 h. De estos sólidos obtenidos de esta manera, al menos 63,5% en peso es polvo de silicio metálico.

10 El polvo de silicio metálico según la invención es un polvo de color gris plateado o gris oscuro con un brillo metálico. Puede comprarse en una serie de empresas con diferentes tamaños de partícula. Un polvo según la invención es un material que tiene un tamaño de partícula de hasta 500 µm.

En algunas realizaciones, resulta útil emplear unos tamaños de partícula menores que 100 µm o menores que 45 µm. También es posible emplear diferentes tamaños de partícula del polvo de silicio u otros ingredientes juntos.

Según la invención, el polvo de metal de silicio se combina con un líquido. Un líquido preferido es el agua, pero también pueden emplearse disolventes orgánicos o mezclas de disolventes orgánicos con agua.

15 Las partículas generalmente se ofrecen en intervalos de tamaño de partícula, por ejemplo, de 0 a 100 µm, o de 0 a 45 µm. En estos casos, las partículas tienen un tamaño de partícula de 100 µm o menor, o de 45 µm o menor, respectivamente.

En una realización, el tamaño de partícula se determina basándose en la mediana del tamaño de partícula. En este caso, la distribución del tamaño de partícula se analiza según ISO 9276-5.

20 La mediana de la masa del tamaño de partícula divide las partículas en dos mitades: 50% de la masa de las partículas es mayor, 50% de la masa de las partículas es menor. Esto también se designa como d50.

En este caso, la media del diámetro de la masa del tamaño de partícula debe estar preferiblemente entre 15 y 75 µm.

25 En otra realización, se emplea el intervalo de tamaño de partícula que aparece con más frecuencia para caracterizar una distribución del tamaño de partícula. Esto también se denomina "modo". Se prefiere un modo de tamaño de partícula de 15 a 75 µm.

Mezclando al menos dos distribuciones diferentes del tamaño de partícula, la distribución global del tamaño de partícula se convierte en al menos bimodal. Esto es especialmente preferido. En una mezcla bimodal, existen dos diámetros de partícula que aparecen con una frecuencia mayor que los tamaños de partícula vecinos.

30 En algunas realizaciones, la suspensión que se forma en un cuerpo verde comprende también polvo de SiC. Si está presente el polvo de SiC, este está presente en una cantidad de al menos 1%, preferiblemente al menos 5% en peso de los sólidos. En algunas realizaciones, la cantidad de polvo de SiC es hasta 10% o hasta 20% o hasta 25% en peso de los sólidos.

La presencia de SiC aumenta aún más la conductividad térmica.

35 En algunas realizaciones, la mezcla comprende también un catalizador. Se ha descubierto que es suficiente una cantidad de aproximadamente hasta 0,5% en peso de los sólidos. Un catalizador preferido es FeO.

En otras realizaciones, el material comprende un ligante. Un ligante puede ayudar a estabilizar el cuerpo verde. Una cantidad del ligante del 1,0% en peso de la mezcla generalmente es suficiente. Los ligantes adecuados son, por ejemplo, dispersiones de polímeros acuosas.

40 Cualquier material orgánico se quema y se elimina del material durante la fase temprana de encendido y no está presente en el crisol final.

45 Es posible que el material para formar el cuerpo verde también comprenda nitruro de silicio. Se prefiere que no se utilice nitruro de silicio para la producción del cuerpo verde. La cantidad de nitruro de silicio no debe ser mayor que 10% en peso de los materiales sólidos, preferiblemente no mayor que 5%, y aún más preferiblemente no mayor que 1% en el material sólido.

Para mezclar el material es posible utilizar un molino de bolas. Las bolas de nitruro de silicio pueden emplearse como medio de trituración.

Este material se emplea para formar un cuerpo verde de un crisol para la cristalización de silicio. Un crisol en un

recipiente que es capaz de soportar una alta temperatura (mayor que 1000 °C). Tiene forma de copa con una abertura grande. Puede tener una serie de formas diferentes, que incluyen forma circular, rectangular y similares. Las realizaciones de la formación del cuerpo verde son vaciado por colada, vaciado por presión, vaciado por congelación, vaciado por gel y similares.

5 Un "cuerpo verde", tal como se emplea en la presente memoria, es un objeto conformado preparado a partir de la dispersión. Comprende sólidos, un líquido y opcionalmente materiales orgánicos, y es dúctil.

En una realización, la suspensión se forma en un crisol empleando un molde. Un molde que tiene la proporción exterior del crisol se rellena con el material de la invención, y la superficie interna se forma presionando un émbolo contra el material.

10 En otras realizaciones, es posible formar trozos de un crisol produciendo elementos planos. Estos elementos pueden conformarse o cortarse en formas. Esto permite la combinación de varios elementos para formar las paredes y el fondo de un crisol. Para asegurarse de que el crisol sea hermético, es posible rellenar los bordes de este cuerpo verde ensamblado con más material de la suspensión.

15 En una realización preferida, la suspensión se deja secar durante un periodo de tiempo corto a temperatura ambiente después de la conformación. Esto estabiliza el cuerpo verde. En la siguiente etapa, el cuerpo verde se calienta en una atmósfera de nitrógeno. El calentamiento puede realizarse, por ejemplo, en un horno. La temperatura del horno se aumenta lentamente. El calentamiento se realiza en una atmósfera que comprende nitrógeno, opcionalmente junto con un gas inerte. Un gas inerte típico es argón o helio. Cuando la temperatura del horno alcanza aproximadamente 1000 °C comienza la conversión del silicio metálico en nitruro de silicio. Dependiendo del tipo de horno, esto puede observarse por una disminución en la presión del horno.

En realizaciones preferidas, la temperatura de la etapa de calentamiento aumenta al menos hasta aproximadamente 1050 °C, preferiblemente por encima de 1250 °C, y lo más preferiblemente por encima de 1400 °C.

25 Dependiendo del espesor de las paredes del crisol, la conversión del silicio metálico en nitruro de silicio necesita un tiempo suficiente. Generalmente, la conversión se realiza a lo largo de varios días.

En realizaciones preferidas, el calentamiento se realiza durante un tiempo de al menos 3 días a una temperatura mayor que 1000 °C. Generalmente, un calentamiento de hasta 10 días a unas temperaturas mayores que 1000 °C es suficiente. Debido a que la conversión del silicio a nitruro de silicio es exotérmica, es importante controlar la temperatura y la presión del nitrógeno para evitar sobrecalentar el producto, lo cual puede provocar que el silicio se funda.

30 Para lograr la conversión a nitruro de silicio, es importante mantener una atmósfera de nitrógeno durante la etapa de calentamiento. Generalmente, la presión de la atmósfera que incluye nitrógeno y, opcionalmente, un gas inerte, es de entre 200 y 1400 mbar. Preferiblemente, la presión parcial del nitrógeno es de al menos 100 mbar durante la etapa de calentamiento.

35 De modo sorprendente, el crisol obtenido mediante el procedimiento de la presente invención tiene mejores propiedades. Comparado con otros crisoles, tiene una porosidad muy baja en el intervalo del 14% al 25% (medida como porosidad aparente según ASTM C-20). Esto claramente lo distingue del crisol del documento WO 2004/016835, que describe unas porosidades del 40% al 60%.

40 También tienen una densidad alta en el intervalo de 2,3 a 2,6 kg/l, que es mayor que la de los crisoles de nitruro de silicio de la técnica anterior. Preferiblemente, la densidad es de 2,4 kg/l o mayor, de 2,45 kg/l o mayor, o de 2,5 kg/l o mayor.

El documento WO 2004/016835 A1 describe crisoles que tienen una densidad de solo 1,85 kg/l.

Se ha observado que con la utilización de los crisoles de la presente invención es posible producir lingotes de calidad superior. La resistencia al choque térmico de un material puede calcularse según la siguiente fórmula:

45
$$R_s = (\lambda * \sigma_f) / (a * E)$$

en la que:

R_s = resistencia al choque térmico

λ = conductividad térmica

σ_f = resistencia a la flexión

a = coeficiente de expansión térmica

E = módulo de elasticidad

5 Debido a que los crisoles tienen una resistencia a la flexión más alta y una conductividad térmica mayor, los crisoles de la presente invención tienen una vida mayor y pueden reutilizarse varias veces.

Otra realización de la invención es un procedimiento de fabricación de un crisol, que comprende las etapas de:

- preparar una suspensión de sólidos y líquidos, en la que al menos 60% (en p/p) de los sólidos son polvo de silicio metálico,
- formar la suspensión en un cuerpo verde de un crisol,
- 10 - calentar el cuerpo verde en una atmósfera de nitrógeno, que comprende opcionalmente un gas inerte, para que el silicio reaccione al menos parcialmente para formar nitruro de silicio.

15 Según la invención, el producto final no comprende material orgánico y casi ningún material que contenga oxígeno inorgánico, es decir, no contiene ingredientes como SiO_2 , Al_2O_3 , y similares. El oxígeno puede estar presente en la suspensión dentro de los líquidos o de materiales orgánicos, tales como ligantes. En el crisol, no están presentes compuestos inorgánicos que contienen oxígeno (< 0,5% (en p/p)) o están presentes solo en cantidades muy pequeñas.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

20 Se prepara una mezcla a partir de un polvo de silicio que tiene un tamaño de partícula menor que $10\ \mu\text{m}$ y un tamaño de partícula menor que $45\ \mu\text{m}$ (1:1 en peso), junto con aproximadamente 25% en peso de los sólidos de agua, junto con un ligante de una dispersión de polímeros acuosa.

25 A partir de la mezcla se forman elementos de placa y se dejan secar a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 h. Las dimensiones necesarias se cortan con un cortador de chorro de agua para formar los elementos para las paredes laterales y el fondo del crisol. Los elementos se fijan entre sí empleando la suspensión del ejemplo. El cuerpo verde se calienta hasta aproximadamente $600\ \text{°C}$ durante 6 horas y después la temperatura aumenta lentamente hasta aproximadamente $1050\ \text{°C}$ hasta que la presión del horno disminuye. Se emplea una atmósfera de nitrógeno de aproximadamente 500 mbar durante el encendido. La temperatura se aumenta lentamente durante el calentamiento posterior hasta $1250\ \text{°C}$ y por último hasta $1400\ \text{°C}$ a lo largo de los siguientes 4 días. Después el crisol se mantiene a una temperatura de $1400\ \text{°C}$ durante las 24 horas restantes. Durante este tiempo, la presión parcial del nitrógeno puede aumentarse lentamente para lograr una velocidad de reacción controlada.

Ejemplo 2

35 Se mezcla un polvo de silicio metálico con un tamaño de partícula menor que $45\ \mu\text{m}$ con 20% en peso de un polvo de SiC con un tamaño de partícula menor que $100\ \mu\text{m}$ y un tamaño de partícula menor que $10\ \mu\text{m}$ (1:3 en peso). Se añade 25% (en peso de sólidos) de agua y la mezcla se introduce en un molde que es la superficie externa del crisol. La superficie interna se forma presionando un émbolo contra el material. Después de un secado durante 30 minutos a temperatura ambiente, el cuerpo verde puede retirarse del molde y el émbolo, y encenderse según las condiciones del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento de fabricación de un crisol para la cristalización de silicio, que comprende las etapas de:
- preparar una suspensión de sólidos y líquidos, consistiendo dichos sólidos en:
 - polvo de silicio metálico,
 - 5 - hasta 25% (en p/p) de polvo de SiC,
 - hasta 10% (en p/p) de SiN,
 - hasta 0,5% (en p/p) de un catalizador,
 - hasta 1% (en p/p) de un ligante,
 - formar la suspensión en un cuerpo verde de un crisol;
 - 10 - calentar el cuerpo verde en una atmósfera de nitrógeno, que comprende opcionalmente un gas inerte, para que el silicio reaccione al menos parcialmente para formar nitruro de silicio.
- 2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tamaño de partícula del polvo de silicio metálico está en el intervalo de 0 a 100 μm , preferiblemente de 0 a 45 μm .
- 3.- El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que al menos 75% (en p/p) de los sólidos son polvo de silicio metálico.
- 15 4.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los sólidos comprenden hasta 15% (en p/p) de polvo de SiC.
- 5.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador es FeO y/o el ligante es una dispersión de polímeros acuosa.
- 20 6.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el gas inerte es seleccionado de argón, helio y sus mezclas.
- 7.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la presión del nitrógeno, que incluye opcionalmente un gas inerte, es entre 200 y 1400 mbar.
- 8.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el calentamiento se realiza a unas temperaturas mayores que 1050 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente mayores que 1250 $^{\circ}\text{C}$, y más preferiblemente mayores que 1400 $^{\circ}\text{C}$.
- 25 9.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el calentamiento se realiza durante 3 a 14 días a unas temperaturas mayores que 1000 $^{\circ}\text{C}$.
- 10.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el polvo de silicio metálico tiene una distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal.
- 30 11.- Un crisol que puede obtenerse mediante el procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 12.- El crisol de la reivindicación 11, que tiene una porosidad aparente del 14% al 25%, medida según ASTM C-20.
- 13.- El crisol de la reivindicación 11 o 12, que tiene una densidad de 2,3 a 2,6 kg/dm^3 .
- 14.- El uso del crisol de cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 para la cristalización de silicio.
- 35 15.- El uso según la reivindicación 14, en el que el silicio es monocristalino.
- 16.- El uso según la reivindicación 14, en el que el silicio es policristalino.