

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 697 325**

51 Int. Cl.:

C30B 11/14 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

B28D 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2014 PCT/IB2014/061724**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.12.2014 WO14191900**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2014 E 14729451 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 3004431**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un lingote de silicio dotado de juntas de grano simétricas**

30 Prioridad:

27.05.2013 FR 1354761

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

23.01.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET
AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**FORTIN, GAUTIER;
AMARAL DE OLIVEIRA, VANESSA;
CAMEL, DENIS y
PIHAN, ETIENNE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 697 325 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 fabricación de un lingote de silicio dotado de juntas de grano simétricas

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de fabricación de un lingote de silicio, dotado de juntas de grano simétricas. En particular, tal lingote puede dedicarse ventajosamente a dar, mediante corte, unas plaquetas de silicio monocristalino libres de juntas de grano.

10 Tales plaquetas son particularmente ventajosas en el ámbito de la elaboración de células y módulos fotovoltaicos.

Actualmente, las células fotovoltaicas se fabrican principalmente a partir de silicio mono o multi-cristalino. La cadena de producción de silicio cristalino más habitual implica la solidificación de lingotes a partir de un baño de silicio líquido. Estos lingotes se cortan después en plaquetas que pueden transformarse en células fotovoltaicas.

15 Los lingotes de silicio multicristalino se realizan clásicamente por fusión de una carga de silicio seguida de una solidificación direccional. Esta técnica permite ventajosamente cristalizar grandes volúmenes de silicio; y el tamaño de los lingotes fabricados se puede ajustar variando la dimensión de los crisoles.

20 Desafortunadamente, este procedimiento, muy productivo, presenta un inconveniente principal frente a la estructura cristalina de los lingotes de silicio así realizados. De hecho, esta técnica da lugar a unos lingotes que presentan una estructura cristalina caracterizada por un número muy importante de granos y de orientaciones cristalinas diferentes, pero también por una densidad de dislocaciones elevada, distribuyéndose estas dislocaciones de manera no homogénea en el lingote. En consecuencia, este procedimiento no es eficaz para obtener un lingote de silicio casi-monocristalino, denominado "mono-like", es decir constituido muy mayoritariamente (en particular en más del 90%) de material monocristalino.

25 Desde hace algunos años, se han desarrollado unas técnicas para elaborar lingotes de silicio mono-like por solidificación direccional con unas estructuras cristalinas mejoradas, en particular mediante un mejor control de la germinación, como se describe en el documento Fujiwara *et al.*, Growth of structure-controlled polycrystalline silicon lingots for solar cells by casting, Acta Materialia, 54 (2006), 3191-3197, o también mediante la utilización de gérmenes monocristalinos que cubren el fondo del molde de solidificación, como se propone en los documentos WO 2007/084934, US 2010/0192838, US 2010/0193989, US 2010/0193664, WO 2009/014963, US 2010/0197070 y US 2013/0095028.

35 El documento DE 10 2011 086669 A1 describe un procedimiento de solidificación dirigida de un lingote de silicio mediante un pavimento de gérmenes que presentan orientaciones diferentes los unos de los otros.

40 En particular, este documento enseña cómo disponer los gérmenes según un pavimento de tipo tablero de ajedrez con una eventual simetría de rotación alrededor de un eje cristalográfico. Se considera que este documento divulga el objeto del preámbulo de la reivindicación 1.

45 Sin embargo, la utilización de gérmenes monocristalinos no es suficiente para que el crecimiento esté exento de fallos. En efecto, para realizar un lingote mono-like adaptado a tamaños de crisol industriales, es necesario añadir al fondo del crisol varios gérmenes. Desafortunadamente, los gérmenes, así colocados los unos al lado de los otros en el fondo del crisol crean, según sus dimensiones y sus desorientaciones respectivas, numerosas juntas de gérmenes, fuentes de defectos en los lingotes mono-like. En efecto, las juntas de gérmenes presentes a nivel del pavimento en el fondo del crisol son el origen de la formación de juntas de grano, que pueden no ser paralelas a la dirección de cristalización, y cerca de las cuales se pueden desarrollar unas dislocaciones y subjuntas en el lingote mono-like obtenido por solidificación dirigida por recogida de gérmenes.

50 Así, la propagación de las juntas de grano a partir de la posición inicial de las juntas de gérmenes en el lingote de silicio no está controlada de ninguna manera. Estos defectos pueden por lo tanto estar situados en diversos sitios en el lingote mono-like formado, y, por lo tanto, en las plaquetas de silicio resultantes del corte en ladrillos de este lingote.

55 Además, las dislocaciones y sub-juntas acumuladas alrededor de estas juntas disminuyen las características fotovoltaicas (corriente, factor de forma, tensión) de las células realizadas con materiales que las contienen y, por lo tanto, pueden resultar particularmente perjudiciales frente al rendimiento de la célula fotovoltaica que se formará a partir de tal plaqueta.

60 En consecuencia, sigue existiendo la necesidad de disponer de un método de elaboración de un lingote de silicio mono-like, que permite paliar los inconvenientes antes citados.

65 La presente invención tiene más precisamente como objetivo responder a esta necesidad.

Más particularmente, propone un nuevo procedimiento para formar un lingote de silicio mono-like, que permita

controlar la propagación de las juntas de grano sobre toda la altura del lingote.

La presente invención se refiere así, según un primero de sus aspectos, a un procedimiento según la reivindicación 1.

5 Se entiende por “vuelta de eje (T)”, también denominada simetría ortogonal de eje (T), una rotación de 180° alrededor del eje (T).

10 Dicho de otra manera, dos gérmenes contiguos de un pavimento según la invención, designados germen A y germen B, son tales que el germen B se obtiene a partir de un germen A que ha sufrido una rotación de un ángulo de 180° alrededor de uno de los vectores perpendiculares a las caras laterales del germen, es decir en el ámbito de un pavimento en forma de cuadrícula, alrededor del eje (x) o (y).

15 Como se detalla a continuación en el texto, la invención permite ventajosamente garantizar la simetría de las redes cristalinas de dos gérmenes A y B contiguos, con respecto al plano P definido por la frontera entre dichos gérmenes, sin la necesidad de recurrir a mediciones de orientación cristalográfica.

20 En lo sucesivo en el texto, y salvo que se indique lo contrario, un germen y/o lingote y/u oblea, definido a continuación, se caracterizan por el referencial ortogonal de los ejes (x), (y), y (z), que corresponden a las tres direcciones principales, respectivamente del germen, del lingote o de la oblea. Preferentemente, el eje (z) de un germen y/o de un lingote es colineal al eje (Z) longitudinal del crisol. En el caso de un pavimento de tipo cuadrícula, las direcciones (x) e (y) corresponden también a las direcciones paralelas a las líneas de la cuadrícula, también denominadas a continuación “direcciones de pavimento”.

25 El eje longitudinal del crisol designa la línea que une el conjunto de los baricentros de las secciones transversales de dicho crisol (paredes del crisol incluidas). El eje longitudinal puede ser más particularmente un eje de simetría para el crisol.

30 Por “junta de grano simétrica” se entiende designar una junta de granos plana, presente en el lingote de silicio formado al final de la solidificación dirigida del silicio, y que define un plano de simetría cristalina para las redes cristalinas situadas a ambos lados de este plano. Preferentemente, el plano de una junta de grano simétrica comprende un eje colineal al eje (Z) del crisol.

35 Por supuesto, se entiende por “forma de prisma recto” una forma aproximadamente de tipo prisma recto. En particular, los gérmenes del pavimento en el fondo del crisol presentan unas paredes laterales verticales o sustancialmente verticales (desviación de $\pm 5^\circ$). Por otro lado, las superficies de los gérmenes son aproximadamente planas, con más o menos irregularidades superficiales.

40 Se designará en lo sucesivo en el texto como la “base del germen” la superficie globalmente plana del germen en frente del fondo de crisol.

Como se detalla a continuación, la base de los gérmenes es de forma cuadrada o rectangular, siendo los gérmenes entonces aproximadamente de forma pavimento recto.

45 Según otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un lingote de silicio dotado de juntas de grano simétricas obtenido según tal procedimiento.

50 Como se ilustra en el ejemplo siguiente, estando la posición de las juntas de grano así controlada durante la fabricación del lingote según el procedimiento de la invención, es posible eliminar, según una variante de realización, durante el corte del lingote en ladrillos, estas juntas de grano. Así, las plaquetas de silicio, más generalmente denominadas “obleas”, formadas a partir de estos ladrillos, son ventajosamente sin juntas de grano.

55 Así, según también otro de sus aspectos, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de plaquetas de silicio monocristalino y libre de juntas de grano, que comprenden una etapa de corte de un lingote de silicio tal como se ha definido anteriormente, en ladrillos, a lo largo de los planos P.

Otras características, ventajas y modos de aplicación del procedimiento del lingote de silicio y plaquetas obtenidas según la invención aparecerán mejor a partir de la lectura de la descripción detallada siguiente, del ejemplo de realización de la invención y al examen de los dibujos anexos, en los que:

60 - la figura 1 representa, de manera esquemática y parcial, en corte transversal, las diferentes etapas de un procedimiento de fabricación de un lingote y de plaquetas de silicio según la invención;

- la figura 2 representa, en vista 3D, un germen de silicio de forma de adoquín recto de base cuadrada;

65 - la figura 3 representa, en vista 3D, el corte de un lingote Cz en gérmenes monocristalinos (2) que presentan una

desorientación de la red cristalina alrededor del eje (Z_c);

- la figura 4 representa, en vista 3D, la formación de los gérmenes contiguos por rotación de un ángulo de 180° (o vuelta) alrededor del eje (y) o del eje (x);

5 - la figura 5 representa, en vista por arriba, un pavimento en el fondo de crisol "Gen5" conforme a la invención, con la ayuda de los gérmenes A y B;

10 - la figura 6 representa, de manera esquemática, la evolución de una junta de grano simétrica (6) y de una junta de grano no simétrica (7), sobre la altura de un lingote, a partir de gérmenes que presentan diferentes orientaciones cristalinas (figura 6a); y el corte del lingote (figura 6b);

- la figura 7 representa, en vista 3D, el enladrillado de un lingote de tipo Gen5 según los planos P (P_1, P_2, P_3, \dots);

15 - la figura 8 representa una figura de polo (001) de una plaqueta cortada en un lingote obtenido mediante un procedimiento según la invención y que comprende cuatro granos, dos granos contiguos que presentan una relación de simetría cristalina con respecto a la junta de grano que los separa.

20 Cabe señalar que, por razones de claridad, los diferentes elementos en las figuras se representan en escala libre, no respetándose las dimensiones reales de las diferentes partes.

A continuación en el texto, las expresiones "comprendido entre...y...", "que va de...a..." y "que varía de...a..." son equivalentes y se entiende que significan que los límites están incluidos, salvo que se mencione lo contrario.

25 Salvo indicación contraria, la expresión "que comprende/que comprende uno/una" debe ser entendida como "que comprende/que comprende al menos uno/una".

Etapa (i): pavimento en el fondo de crisol

30 Como se ha precisado anteriormente, el procedimiento de la invención implementa un pavimento en el fondo del crisol por unos gérmenes (2) de silicio monocristalino.

35 Según un modo de realización particular, el pavimento está formado en el fondo de un crisol clásico. Se pueden considerar también unos crisoles cuyo fondo en sí está formado de un pavimento de gérmenes.

40 Preferentemente, los gérmenes pavimentan la totalidad de la superficie del fondo del crisol (por ejemplo, en el caso de un crisol de grafito) o la casi-totalidad de la superficie del fondo del crisol (por ejemplo, en el caso de un crisol que puede estar sujeto a una contracción, por ejemplo del 2%, tal como los crisoles de sílice, subsiste una superficie en el fondo del crisol no cubierta por los gérmenes).

45 Según un modo de realización particular, la menor dimensión de los gérmenes de silicio en el plano de pavimento es superior o igual a 95 mm. En particular, en el caso de un pavimento en forma de cuadrícula, la menor dimensión de un germen de silicio según una de las direcciones (x) y (y) es superior o igual a 95 mm.

50 Como se ha visto anteriormente, los gérmenes son de forma de adoquín recto, de base cuadrada o rectangular. Tales gérmenes permiten ventajosamente un pavimento en el fondo del crisol en forma de una cuadrícula dividida en cuadrados o en rectángulos. Como se detalla a continuación en el texto, tal pavimento permite simplificar el enladrillado del lingote formado al final del procedimiento de la invención.

55 La figura 1a representa, en vista de corte, un crisol (1) cuyo fondo está tapizado de un pavimento de gérmenes (2) conforme a la invención.

60 Por supuesto, pertenece al experto en la materia ajustar el número de gérmenes que forman el pavimento en el fondo del crisol, y sus dimensiones, frente a la dimensión del crisol utilizado, y tomando en consideración la dimensión de los ladrillos y plaquetas de silicio deseados, el diámetro del hilo de corte que se utilizará, llegado el caso, para el corte del lingote en ladrillos, etc.

65 Según una primera variante de realización, el pavimento se realiza con la ayuda de gérmenes en forma de adoquín recto de base cuadrada, como se representa en la figura 2, en particular de lado (D) de un cuadrado superior o igual a 95 mm. Tal como se ilustra en la figura 2, un germen está definido por tres ejes (x), (y), (z) definidos por las aristas del germen, siendo el eje (z) colineal al eje (Z) del crisol.

A título de ejemplo, para la realización de obleas de dimensión clásica 156×156 mm, los gérmenes pueden ser de dimensión de base cuadrada del orden de 157×157 mm, como se ilustra en el ejemplo 1.

Tal pavimento regular del fondo del crisol con la ayuda de 5×5 gérmenes de base cuadrada se representa, por

ejemplo, en vista por arriba en la figura 5.

Según una segunda variante de realización, el pavimento se realiza con la ayuda de gérmenes de forma de adoquín recto de base rectangular, en particular de anchura superior o igual a 95 mm y de longitud superior o igual a dos veces la anchura.

Preferentemente, el conjunto de los gérmenes que forman el pavimento en el fondo del crisol presenta el mismo grosor (e) según el eje (z).

El experto en la materia sabrá ajustar el grosor (e) de los gérmenes utilizados, frente en particular a la altura del lingote deseado y de la forma del frente de solidificación del horno utilizado.

De manera general, el grosor (e) es superior o igual a 5 mm. A título de ejemplo, puede ser de aproximadamente 25 mm.

Como se ha evocado anteriormente, dos gérmenes A y B contiguos en un pavimento realizado según el procedimiento de la invención, como se representa esquemáticamente en la figura 5, son de orientaciones cristalinas distintas, más particularmente de orientaciones cristalinas distintas según los ejes (x) y/o (y).

Cada germen A presenta una red cristalina simétrica de la red cristalina de un germen B contiguo, con respecto al plano P definido por la frontera (3) entre dichos gérmenes A y B, como se representa esquemáticamente en la figura 1a.

La diferencia de orientación entre las redes cristalinas de los gérmenes A y B se denomina "desorientación total". Esta desorientación total se traduce por una operación de rotación alrededor de un eje de desorientación $\langle u \ v \ w \rangle$ y de un ángulo de desorientación 2θ . A continuación, se denominará "desorientación total" el ángulo de desorientación 2θ más pequeño de entre todas las operaciones de rotación antes citadas; y se denominará "eje de desorientación" el eje asociado a este ángulo.

Preferentemente, la desorientación total 2θ entre la red cristalina del germen A y la red cristalina del germen B contiguo es superior o igual a 5° , y más particularmente comprendido entre 6° y 45° .

Según un modo de realización particularmente preferido, las redes cristalinas de los gérmenes A y B presentan ambas una dirección colineal al eje (Z), preferentemente una dirección $\langle 100 \rangle$ (o próxima de $\langle 100 \rangle$), colineal al eje (Z), estando cada uno de los gérmenes ventajosamente desorientado según un mismo ángulo θ con respecto a esta dirección según (x) y/o (y).

La desorientación θ de un germen se puede determinar mediante métodos de medición conocidos por el experto en la materia, por ejemplo por medición de los ángulos con el método de Laue, por difracción de rayos X, o también por difracción de los electrones retrodifundidos (EBSD por "Electron BackScattered Diffraction" en inglés).

Según un modo de realización preferido, la desorientación entre las redes cristalinas de los gérmenes A y B se efectúa alrededor de un eje $\langle 001 \rangle$. Preferentemente, el eje $\langle 001 \rangle$ se confunde con el eje (Z) del crisol y/o con el eje (z) del germen.

Tal modo de realización es particularmente ventajoso, frente a plaquetas que se formarán por el corte del lingote obtenido a partir de tal pavimento de gérmenes según el procedimiento de la invención.

De hecho, las superficies de las obleas procedentes del corte de los ladrillos perpendicularmente a la superficie del lingote, según los planos de juntas de grano verticales, como se describe más precisamente en lo sucesivo en el documento son, con más o menos irregularidades de corte, sustancialmente paralelos a los planos (001). Siendo de orientación (001), las superficies de las obleas así formadas presentan la característica de ser eficazmente texturizadas por una texturización básica (a base de KOH o NaOH por ejemplo). Puede resultar una ganancia de reflectividad de aproximadamente del 5 al 12% relativo por cara, en comparación con unas texturizaciones básicas sobre otras orientaciones o con texturizaciones ácidas sobre una orientación cualquiera.

De manera ventajosa, como se ha evocado anteriormente, es posible librarse de la medición de los ángulos de desorientación θ de cada uno de los gérmenes utilizados, realizando de manera fácil el pavimento según la invención a partir de un único tipo de germen.

Así, según un modo de realización particular, el pavimento en el fondo del crisol se realiza a partir de gérmenes de silicio idénticos, obteniéndose el germen B a partir de un germen A que ha sufrido una rotación de un ángulo de 180° alrededor de uno de los vectores perpendiculares a las caras laterales del germen, es decir en el marco de un pavimento en forma de una cuadrícula, alrededor del eje (x) o (y).

A título de ejemplo, la figura 4 representa la obtención, en el marco de un pavimento de tipo cuadrícula, de dos gérmenes contiguos en la dirección (x) y de dos gérmenes contiguos en la dirección (y). Por ejemplo, para la realización de los gérmenes A y B del tipo de adoquín recto contiguos según la dirección (x), el germen B se obtiene a partir de un germen A por rotación de un ángulo de 180° (o vuelta) alrededor del eje (y).

5 Así, para la realización del pavimento según la dirección (x) (respectivamente la dirección (y)) con unos gérmenes A y B dispuestos de manera unida y alterna, un germen B se obtiene a partir de un germen A por vuelta del eje (y) (respectivamente vuelta de eje (x)).

10 Ventajosamente, es así posible formar un pavimento de gérmenes conforme a la invención a partir de gérmenes idénticos realizando simples operaciones de vuelta que respetan las condiciones descritas anteriormente.

15 En particular, tal modo de realización permite librarse de mediciones de orientación cristalográfica para garantizar que dos gérmenes contiguos del pavimento presenten en realidad redes cristalinas simétricas. Siendo complejas de realizar tales mediciones de orientación cristalográfica, la preparación de un pavimento de gérmenes según esta variante se encuentra simplificada. En particular, el tiempo de preparación del pavimento en el fondo del crisol puede así reducirse.

20 Los gérmenes (2) de silicio monocristalino pueden, por ejemplo, proceder de un lingote de silicio elaborado según la técnica de tirado de Czochralski (también denominado lingote "Cz"), técnica en la que un germen monocristalino de silicio se pone en contacto con un baño de silicio en fusión, a fin de hacer crecer un lingote monocristalino.

25 Este método proporciona generalmente unos lingotes Cz de forma cilíndrica. Pueden fabricarse así, de manera convencional, como se representa esquemáticamente en la figura 3, y cortados en láminas perpendiculares al eje (Z_c) del cilindro para obtener unos gérmenes de forma de adoquín recto.

El tirado da un lingote de silicio con un plano cristalográfico perpendicular al eje (Z_c) del lingote y determinado por la orientación cristalina del germen (por ejemplo $\langle 100 \rangle$).

30 Es entonces posible fabricar unos gérmenes (2) con la desorientación θ de la red cristalina deseada, por corte del lingote Cz con una rotación alrededor del eje del cilindro (Z_c), como se representa esquemáticamente en la figura 3.

35 Por ejemplo, en la figura 3, el cristal de un germen (21) (que posee una cubicación imaginaria y perfecta de las caras (i, j, k) que representa los planos perpendiculares a las direcciones $\langle 100 \rangle$ del lingote Cz fabricado) no posee ninguna desorientación con respecto a los ejes (x), (y) y (z) del germen, a diferencia del germen (2) fabricado con una desorientación cristalina θ alrededor del eje (Z_c) de varios grados. Para tal germen (2), el cristal de silicio está desorientado en un ángulo θ no nulo alrededor del eje (Z_c) con respecto a los ejes (x) y (y) del germen, siendo el eje (z) colineal al eje (Z_c).

40 Otro germen (2) realizado en las mismas condiciones podrá utilizarse después a fin de darle la vuelta, como se representa en la figura 4, y formar un germen de tipo B, contiguo al germen A, lo que permite obtener una desorientación total 2θ entre las redes cristalinas de los gérmenes contiguos A y B.

45 Según otra variante de realización, los gérmenes (2) de silicio provienen del reciclaje de un lingote elaborado durante una anterior solidificación dirigida según el procedimiento de la invención. Más particularmente, los gérmenes pueden proceder de la extracción, parcial o total, de una lámina horizontal, o de la extracción parcial de una lámina vertical, de un lingote de silicio formado según el procedimiento de la invención.

50 Etapa (ii): Formación del lingote de silicio

En una segunda etapa del procedimiento de la invención, se procede a la solidificación dirigida de silicio por recogida en gérmenes según una dirección de crecimiento colineal al eje (Z), como se representa esquemáticamente en la figura 1b.

55 El experto en la materia es capaz de ajustar las condiciones de realización para la elaboración del lingote de silicio por solidificación dirigida.

60 Esta se puede realizar en un horno convencional de solidificación dirigida, como por ejemplo en un horno de cristalización de tipo HEM (que proviene del nombre inglés "Heat Exchange Method") o de tipo Bridgman con un calentamiento fijo por arriba y los lados, que permite cristalizar la carga de silicio con un gradiente de temperatura controlada.

65 De manera general, la solidificación dirigida se efectúa haciendo fundir, en una primera fase, una carga de silicio en el crisol preparado en la etapa (i). Cuando el silicio está completamente en fusión, y los gérmenes empiezan a fundirse, el silicio en fusión (4) se solidifica, de manera dirigida, a baja velocidad (típicamente de 5 a 30 mm/h).

La solidificación dirigida se puede realizar por desplazamiento del sistema de calentamiento y/o por enfriamiento controlado, que permite un desplazamiento progresivo del frente de solidificación (frente de separación entre la fase sólida y la fase líquida) hacia la parte alta del crisol, como se representa esquemáticamente en la figura 1b.

5 El lingote (5) obtenido al final de la solidificación dirigida puede enfriarse después, en particular hasta temperatura ambiente ($20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$).

Según un modo de realización particular, el lingote (5) formado por solidificación dirigida puede presentar una altura, medida según el eje (Z), de crecimiento, superior o igual a 100 mm, en particular que va de 180 a 800 mm.

10 De manera ventajosa, como se representa esquemáticamente en la figura 1c, las juntas de grano se propagan en el lingote de silicio de manera controlada a partir de las juntas de gérmenes, según los planos P_1 , P_2 , P_3 , ... definidos por las fronteras (3) entre cada uno de los gérmenes A y B contiguos de redes cristalinas simétricas, y perpendicularmente a la superficie de los gérmenes.

15 A título de ejemplo esquemático, la figura 6a representa una junta de grano (6) simétrica formada en el lingote de silicio (5) a partir de dos gérmenes (2) contiguos conformes a la invención, que presentan unas redes cristalinas simétricas la una de la otra (gérmenes unidos "+10°" y "-10°", desorientación total de 20° según el eje (Z)), con respecto al plano P definido por la frontera (3) entre los gérmenes.

20 Plaquetas de silicio

Como se ha evocado anteriormente, el procedimiento de la invención permite ventajosamente controlar la propagación de las juntas de grano en el lingote formado.

25 Según un modo de realización particular, todo o parte de las juntas de grano simétricas pueden utilizarse para realizar un marcado identificante o estético. Tal marcado puede ser, por ejemplo, útil para identificar las células que comprenden juntas de grano simétricas, marcar la identidad del productor de lingotes u obleas, o ayudar a la trazabilidad en el proceso.

30 Después de un retestado estándar de las zonas periféricas del lingote, este último puede cortarse en ladrillos.

Según una primera variante de realización, el corte del lingote puede realizarse independientemente de la posición de los planos de las juntas P (P_1 , P_2 , P_3 , etc.) definidos por las fronteras entre los gérmenes (2) del pavimento en fondo de crisol. Los ladrillos resultantes contienen así unas juntas de grano simétricas.

35 Según una segunda variante de realización, como se representa esquemáticamente en la figura 1c, el corte se puede realizar a lo largo de los planos P (P_1 , P_2 , P_3 , ...) definidos por las fronteras entre los gérmenes (2) del pavimento en el fondo de crisol.

40 Ya que las juntas de grano están presentes en el lingote formado según el procedimiento de la invención según los planos P, el corte del lingote de silicio a lo largo de estos planos permite así eliminar las juntas de grano y obtener ventajosamente unos ladrillos libres de juntas de grano.

45 Las posiciones de corte del lingote son fácilmente identificables en el lingote en la medida en la que se sitúan a nivel de las fronteras entre los gérmenes que tapizan el fondo del crisol.

El experto en la materia sabrá ajustar los medios convencionales de corte de los lingotes de silicio en ladrillos, para obtener un corte eficaz del lingote a lo largo de los planos P de juntas de grano.

50 El corte puede llevarse a cabo con la ayuda de un hilo de corte o también de una sierra de cinta.

A título de ejemplo, la figura 6b representa, de manera esquemática, el corte del lingote (5) a lo largo de la junta de granos simétrica (6), con la ayuda de un hilo de corte (8).

55 Para un lingote elaborado a partir de un pavimento de gérmenes de tipo cuadrícula, el corte se puede realizar, por ejemplo, con la ayuda de una máquina convencional de tipo Squarer, o sierra de cinta.

60 Pertenece al experto en la materia adaptar el paso del guía-hilo, frente a la dimensión de los gérmenes de pavimento utilizada y del diámetro de los hilos de corte utilizados, a fin de que el corte, con la ayuda del Squarer, se haga a lo largo de cada uno de los planos P y permita eliminar las juntas de grano simétricas del lingote.

Tal corte se representa esquemáticamente en la figura 7.

65 Las plaquetas de silicio pueden elaborarse después a partir de estos ladrillos, según unas técnicas clásicas conocidas por el experto en la materia, en particular por corte de los ladrillos, rectificación de las caras, retestado de

los extremos alto y bajo para ajustar las dimensiones de la plaqueta, etc.

Estas plaquetas de muy alta calidad cristalina, dotadas de juntas de grano simétricas o totalmente sin junta de grano según la variante de corte utilizada, pueden utilizarse ventajosamente para la elaboración de células fotovoltaicas, por ejemplo para los canales de homounión o heterounión.

La invención se describirá ahora mediante los siguientes ejemplos, dados por supuesto a título ilustrativo y no limitativo de la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

(i) Preparación de los gérmenes

Los gérmenes de primera utilización proceden de lingotes Cz. El lingote Cz seleccionado posee un diámetro de 9 pulgadas (228,6 mm) y una orientación según Z <100> (con $\pm 0,5^\circ$ aproximadamente).

Sabiendo que se desea realizar unas células que posean una superficie de $156 (\pm 0,5) \times 156 (\pm 0,5) \text{ mm}^2$, la dimensión de los gérmenes será:

$$D_{\text{germen}} = D_{\text{ladrillo antes de la rectificación}} + E_{\text{hilos}} = 156,7 + 0,6 = 157,3 \text{ mm}$$

El lingote Cz se fabrica así en gérmenes de superficie $157,3 \times 157,3 \text{ mm}^2$ y de 20 mm de grosor. El corte se realiza con una rotación alrededor del eje Z con respecto a una posición de referencia de cubicación de 3 caras <100>, para introducir una desorientación θ de la red cristalina de los gérmenes, como se representa esquemáticamente en la figura 3.

Los gérmenes extraídos se colocan en el fondo del crisol con un pavimento tal como se representa en la figura 5, alternando un germen A, extraído tal cual del lingote Cz, y un germen B que ha sufrido, con respecto al germen A, una rotación de 180° alrededor del eje (x) o (y) como se representa en la figura 4, lo que permite obtener una desorientación total 2θ y por lo tanto la simetría deseada entre los gérmenes A y B.

(ii) Crecimiento direccional del silicio por recogida en gérmenes

El horno de cristalización utilizado para la cristalización por recogida en gérmenes es un horno de tamaño "Gen 5" (370 a 700 kg de carga) que posee tres zonas de calentamiento controladas en temperatura o en potencia: una zona de calentamiento alta, una zona de calentamiento baja y una zona de calentamiento lateral.

Un lingote de silicio se forma en el crisol por la sucesión de las etapas siguientes:

- fusión dirigida de la carga de silicio y fusión parcial de los gérmenes;
- crecimiento por solidificación dirigida; y
- enfriamiento del lingote.

(iii) Corte del lingote

El lingote obtenido se corta después en ladrillos en un "squarer" con un paso de guía-hilo de 157,3 mm y un grosor de corte de $600 \mu\text{m}$ por línea de corte. Los ladrillos resultantes tienen una sección de $156,7 \times 156,7 \text{ mm}^2$ antes de la rectificación y $156 \times 156 \text{ mm}^2$ después de $350 \mu\text{m}$ de rectificación por cara.

Las plaquetas cortadas en tales ladrillos están libres de juntas de grano procedentes de las juntas de gérmenes.

Ejemplo 2

(i) Preparación de los gérmenes

Los gérmenes de primera utilización proceden de lingotes Cz. El lingote Cz seleccionado posee un diámetro de 9 pulgadas (228,6 mm) y una orientación según Z <100> (con $\pm 0,5^\circ$ aproximadamente).

El lingote Cz se fabrica en gérmenes de sección $157,3 \times 157,3 \text{ mm}^2$. El corte se realiza con una rotación alrededor del eje Z con respecto a una posición de referencia de cubicación de 3 caras <100>, para introducir una desorientación θ igual a 15° de la red cristalina de los gérmenes, como se representa esquemáticamente en la figura

3.

Se realiza un primer pavimento de cuatro gérmenes, según el método ilustrado en la figura 4. Un primer germen, extraído del lingote Cz, se posiciona en el fondo del crisol. Se selecciona después un germen del mismo lingote Cz, que presenta la misma orientación que el primer germen y puede por lo tanto considerarse como idéntico al primer germen, y se le hace sufrir una rotación de 180° alrededor del eje (y) de la cuadrícula. El germen así girado, denominado segundo germen, se dispuesta de manera aneja y contigua al primer germen a lo largo del eje (x) de la cuadrícula. De esta manera, los primero y segundo gérmenes así colocados presentan unas redes cristalinas simétricas y una desorientación total 2θ de 30° .

Se selecciona después un germen del mismo lingote Cz que presenta la misma orientación cristalográfica que el primer germen, y se le hace sufrir una rotación de 180° alrededor del eje (x). El germen así girado, denominado tercer germen, está dispuesto de manera aneja y contigua al primer germen en la dirección (y) de la cuadrícula. De esta manera, el primer y el tercer gérmenes así colocados presentan unas redes cristalinas simétricas y una desorientación total 2θ de 30° .

Finalmente, para finalizar la cuadrícula, se coloca un cuarto germen. Para ello, se selecciona un germen del mismo lingote Cz que presenta la misma orientación que el primer germen y se le hace sufrir una rotación de 180° alrededor del eje (y), después una rotación de 180° alrededor del eje (x). El germen así girado, denominado cuarto germen, está dispuesto de manera aneja y contigua al segundo germen en la dirección (y) de la cuadrícula. De esta manera, los segundo y cuarto gérmenes así colocados son simétricos y presentan una desorientación total 2θ de 30° .

(ii) Crecimiento direccional del silicio por recogida en gérmenes

El horno de cristalización utilizado para la cristalización por recogida en gérmenes es un horno que posee tres zonas de calentamiento controladas en temperatura o en potencia: una zona de calentamiento alta, una zona de calentamiento baja y una zona de calentamiento lateral.

Un lingote de silicio se forma en el crisol por la sucesión de las etapas siguientes:

- fusión dirigida de la carga de silicio y fusión parcial de los gérmenes;
- crecimiento por solidificación dirigida; y
- enfriamiento del lingote.

Resultado

El lingote obtenido presenta una altura de 20 cm. Comprende unos granos columnares, que se han desarrollado perpendicularmente a la superficie de los gérmenes según el eje Z del crisol. Estos granos se separan por unas juntas de grano que se han desarrollado durante la solidificación a partir de las juntas de germen, y después se han propagado según la dirección Z, sobre toda la altura del lingote.

Observadas según una dirección normal a la superficie superior del lingote, las juntas de grano no se han desviado sustancialmente de la dirección Z durante la solidificación dirigida. La desviación de una junta de grano observada en la parte alta del lingote en un plano horizontal es como máximo de 4 mm.

Se observa que a partir de la intersección de las juntas de gérmenes de los cuatro gérmenes, denominada de unión cuádruple, se han desarrollado dos uniones triples, definiendo la primera unión triple una frontera entre los primero, segundo y cuarto granos, definiendo la segunda unión triple una frontera entre los primero, tercero y cuarto granos. Las uniones triples, conocidas por el experto en la materia como que evolucionar de manera inestable durante el crecimiento de un lingote de silicio, se han quedado próximas de la unión cuádruple de la cual proceden, y no se han separado. No generan tampoco ninguna desviación significativa de la linealidad de las juntas de grano.

(iii) Corte del lingote

El lingote obtenido puede después ser cortado en ladrillos en un "squarer" con un paso de guía-hilos de 157,3 mm. Las plaquetas cortadas en tales ladrillos están libres de juntas de grano procedentes de las juntas de gérmenes.

Ejemplo 3

Un pavimento de tipo G5 que comprende 36 gérmenes de 25 mm de grosor se prepara según el método descrito en el punto (i) del ejemplo 1. Este pavimento comprende 25 gérmenes de dimensiones 144 mm x 144 mm que forman una cuadrícula cuadrada de gérmenes, 10 gérmenes de dimensiones 144 mm x 65 mm y 1 germen de dimensiones 65 mm x 65 mm. Los gérmenes que constituyen el pavimento son así tales que dos gérmenes contiguos del pavimento presentan una desorientación total 2θ de 30° .

5 El horno de cristalización utilizado para la cristalización por recogida sobre gérmenes es un horno que posee tres zonas de calentamiento controladas en temperatura o en potencia: una zona de calentamiento alta, una zona de calentamiento baja y una zona de calentamiento lateral. El procedimiento de solidificación dirigida se efectúa según las etapas descritas para el ejemplo 2.

Resultado

10 Se obtiene así un lingote de una altura de 275 mm y de sección cuadrada de 840 x 840 mm². Presenta unas juntas de grano simétricos que separan unos granos de forma columnar de eje Z.

15 Unas plaquetas en cortadas a partir de este lingote y presentan unas dimensiones 156 mm x 156 mm a fin de comprender al menos una junta de grano. De esta manera, cortando el lingote a diferentes alturas, es posible medir la posición de una junta de grano específica procedente de una junta de gérmenes a diferentes alturas del lingote.

20 Así, unas plaquetas que comprenden cuatro granos de los cuales las juntas de grano se unen en una unión cuádruple se han extraído a diferentes alturas del lingote. La observación de estas plaquetas confirma una posición sustancialmente constante de la unión cuádruple y de las cuatro juntas de grano sobre la altura del lingote. Las juntas de grano son, por lo tanto, sustancialmente verticales a través del grosor del lingote.

25 Por otro lado, como se puede observar en la figura 8 que representa una figura de polo (001) de una plaqueta que comprende cuatro granos, se respetan y conservan a media altura del lingote las relaciones de simetría cristalina entre los granos contiguos.

30 La figura de polo de la figura 8 se ha obtenido gracias a 9 cartografías EBSD establecidas cada una sobre una zona de medición de un tamaño de 1,8 mm x 1,8 mm. Las zonas de mediciones se seleccionan a fin de englobar la unión cuádruple en la que se unen las cuatro juntas de grano de la plaqueta.

35 En tal figura de polo, se observan las posiciones de las diferentes normales a los planos (100) de la malla cúbica elemental del cristal de silicio que forma la plaqueta, en un punto de referencia relacionado con el dispositivo de medición. En la figura 8, los ejes (TD) y (RD) corresponden a unas direcciones de medición perpendiculares la una a la otra y situadas en el plano de la plaqueta. La dirección según el grosor de la plaqueta (dirección (ND)) corresponde al eje normal de la figura de polo que pasa por el centro de esta figura.

40 Así, en esta figura de polo, los cuatro granos de la plaqueta presentan una dirección <100> según el grosor de la placa. Además, las juntas grano se colocan angularmente según un ángulo de 40° alrededor de la dirección (ND) en el sentido horario con respecto a los ejes de mediciones (TD; RD).

Es así posible verificar que dos juntas contiguas presentan cada una una desorientación de 15° con respecto a la junta de grano que las separa y que la desorientación cristalina entre las dos juntas de grano contiguas es igual a 30°.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de un lingote de silicio (5), dotado de juntas de grano (6) simétricas, que comprende al menos las etapas que consisten en:
- 10 (i) disponer de un crisol (1) de eje (Z) longitudinal, cuyo fondo comprende un pavimento formado de gérmenes (2) de silicio monocristalino de forma de adoquín recto de base cuadrada o rectangular y dispuestos de manera aneja, estando dicho pavimento visto según el eje (Z) en forma de una cuadrícula de direcciones ortogonales (x) y (y) paralelas a las aristas de los gérmenes; y
- 15 (ii) proceder a la solidificación dirigida de silicio por recogida en gérmenes según una dirección de crecimiento colineal al eje (Z);
- caracterizado por que el pavimento en la etapa (i) se realiza a partir de gérmenes de silicio idénticos, siendo dos gérmenes contiguos según la dirección (x) similares el uno del otro por vuelco de eje (y) y siendo dos gérmenes contiguos según la dirección (y) similares el uno del otro por vuelco de eje (x) y siendo la desorientación 2θ entre las redes cristalinas de dos gérmenes contiguos superior a 4° .
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, siendo el grosor (e) de los gérmenes (2) según el eje (Z) superior o igual a 5 mm.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, siendo la desorientación 2θ entre las redes cristalinas de dos gérmenes contiguos superior o igual a 5° y más particularmente comprendida entre 6° y 45° .
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, presentando la red cristalina de un germen una dirección, en particular una dirección $\langle 100 \rangle$, colineal al eje (Z).
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, procediendo los gérmenes (2) de un lingote elaborado según una técnica de tirado de Czochralski (10) de silicio; o del reciclaje de un lingote formado según el procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, en particular por extracción parcial o total de una lámina horizontal, o por extracción parcial de una lámina vertical.
- 35 6. Lingote de silicio (5) dotado de juntas de grano (6) simétricas, obtenido según el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Lingote según la reivindicación 6, que presenta una altura medida según el eje (Z) de crecimiento superior o igual a 100 mm, en particular que va de 180 a 800 mm.
- 40 8. Procedimiento de fabricación de plaquetas de silicio monocristalino y libre de juntas de grano, que comprende una etapa (iii) de corte de un lingote (5) de silicio tal como se define según la reivindicación 6 o 7, en ladrillos, por corte a lo largo de los planos P, definiéndose un plano P por la frontera entre dos gérmenes contiguos del pavimento de gérmenes.
- 45 9. Procedimiento según la reivindicación anterior, efectuándose el recorte con la ayuda de un hilo de recorte (8) o de una sierra de cinta.

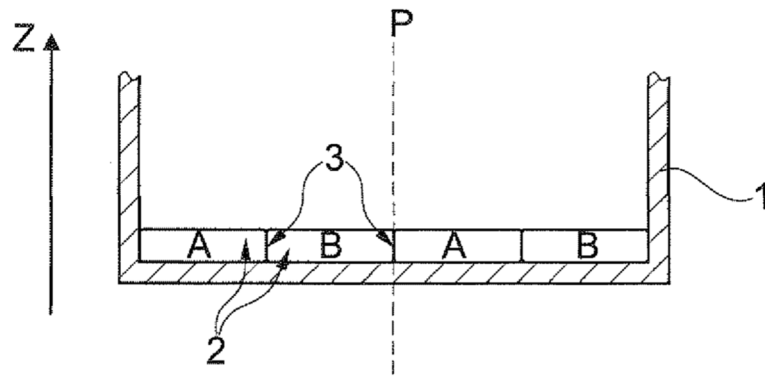


Fig. 1a

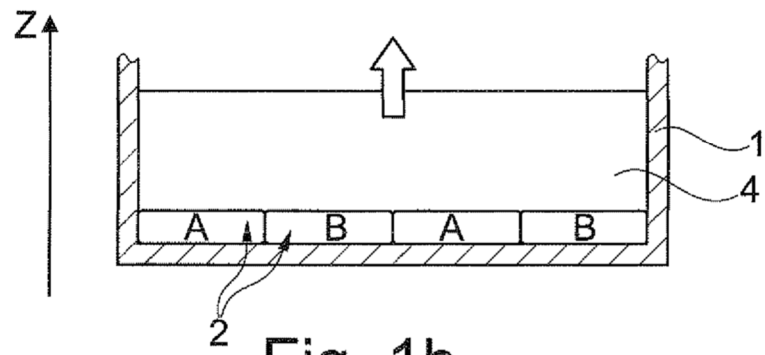


Fig. 1b

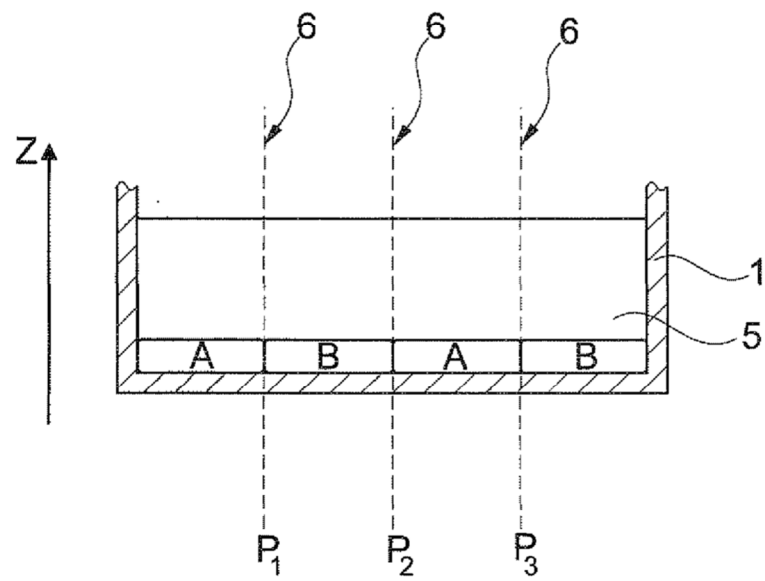


Fig. 1c

Fig. 1

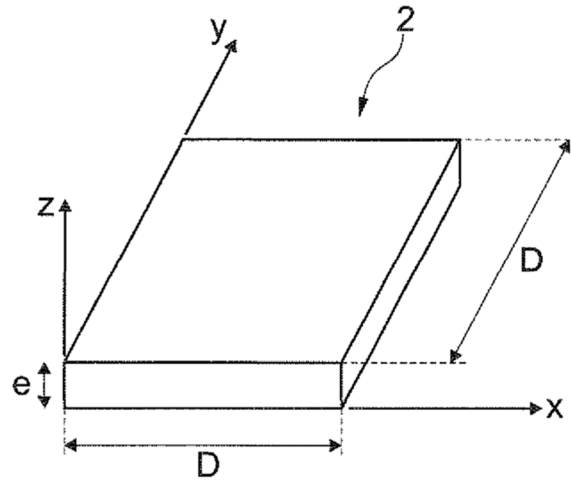


Fig. 2

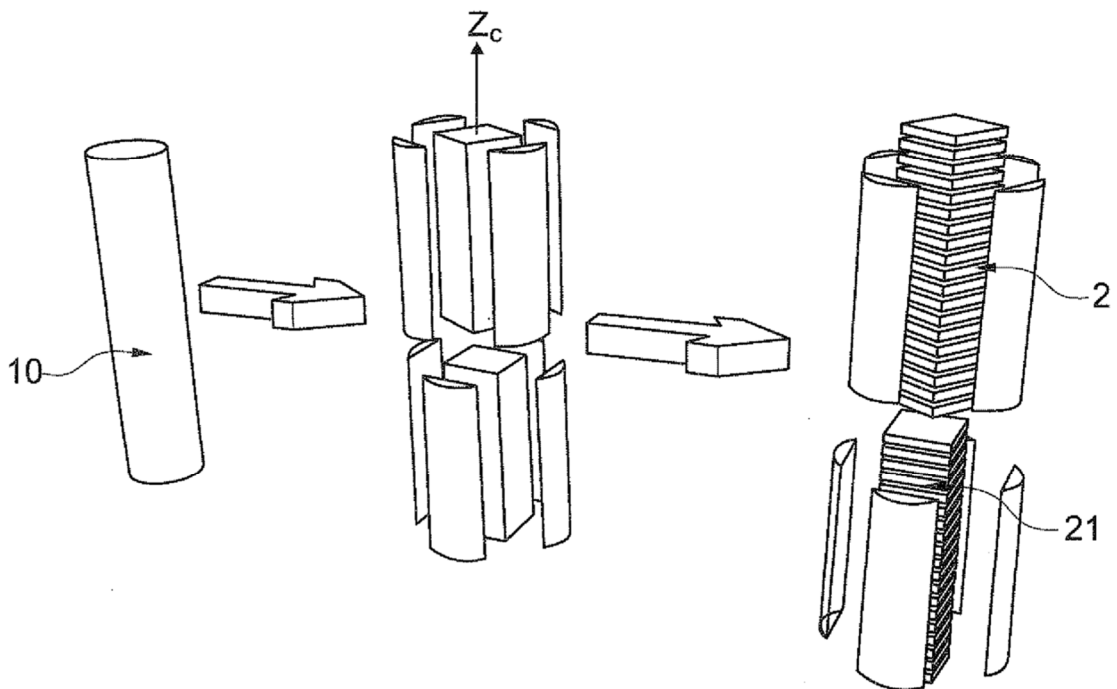


Fig. 3

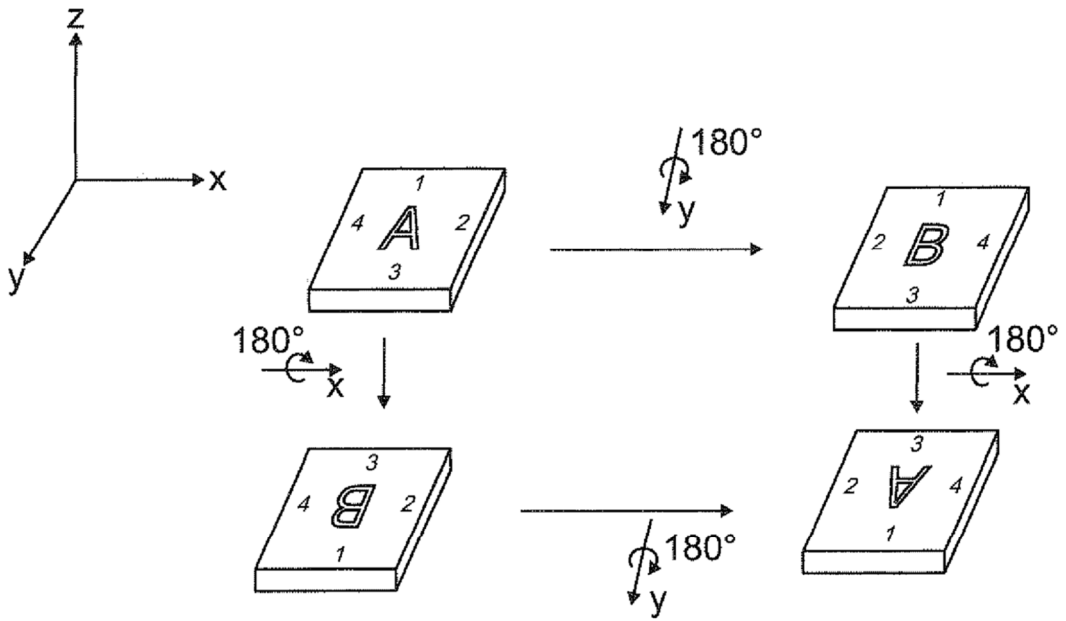


Fig. 4

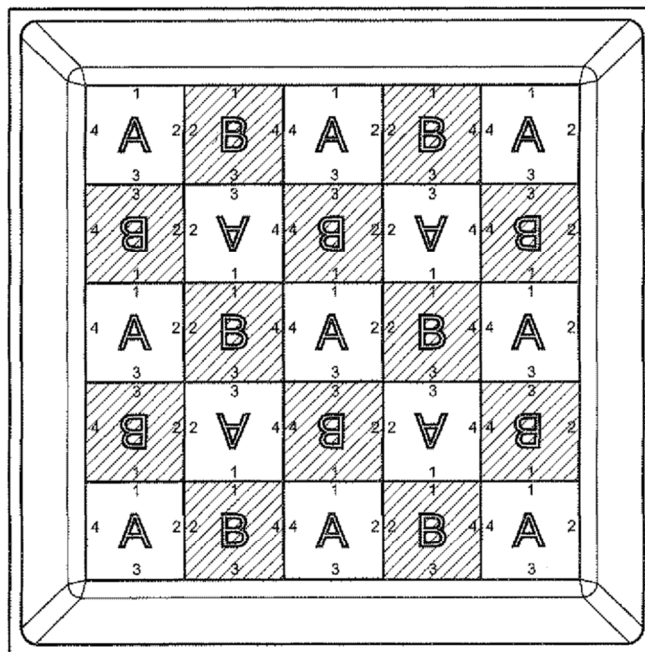


Fig. 5

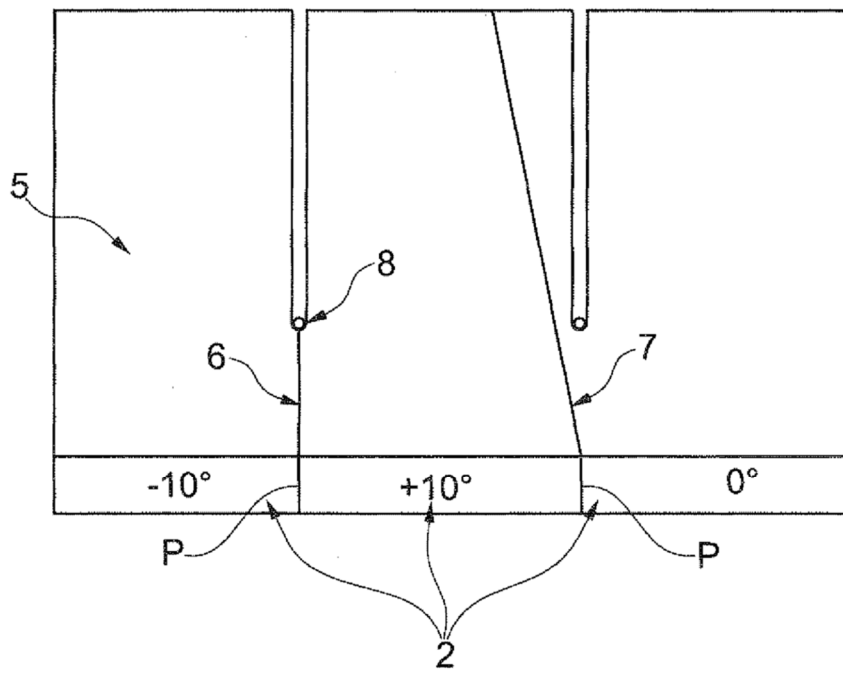
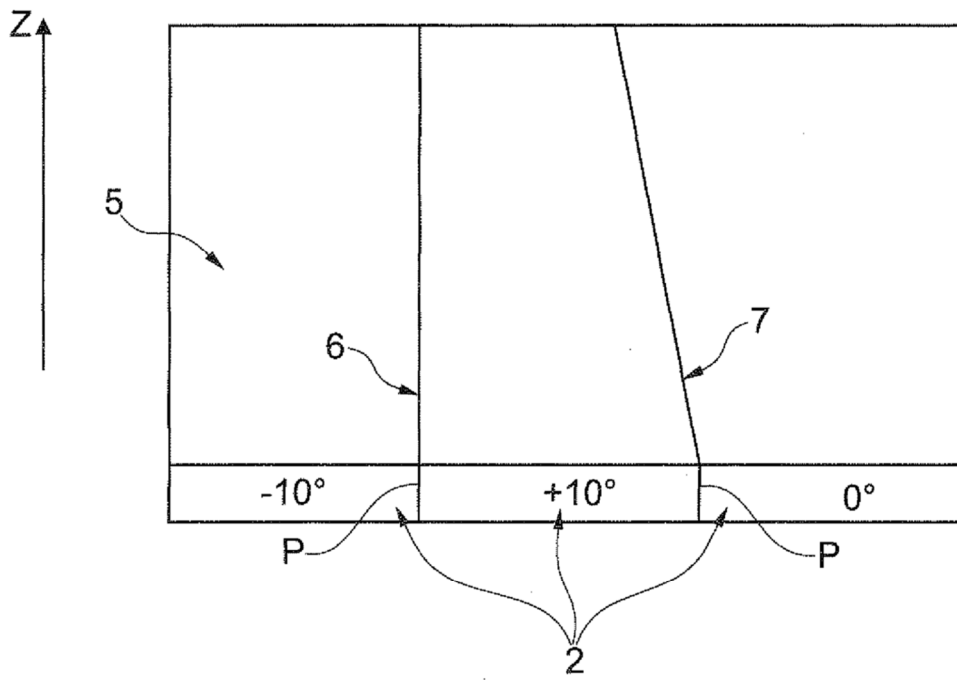


Fig. 6

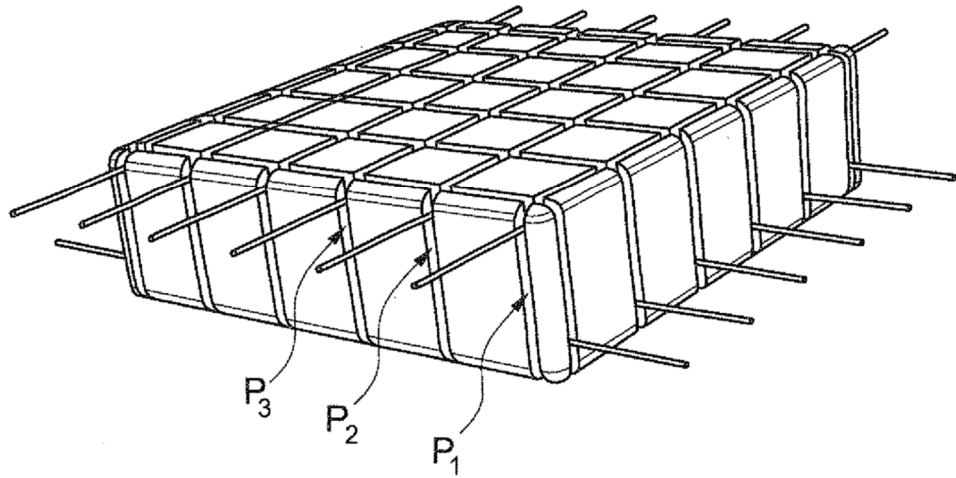


Fig. 7

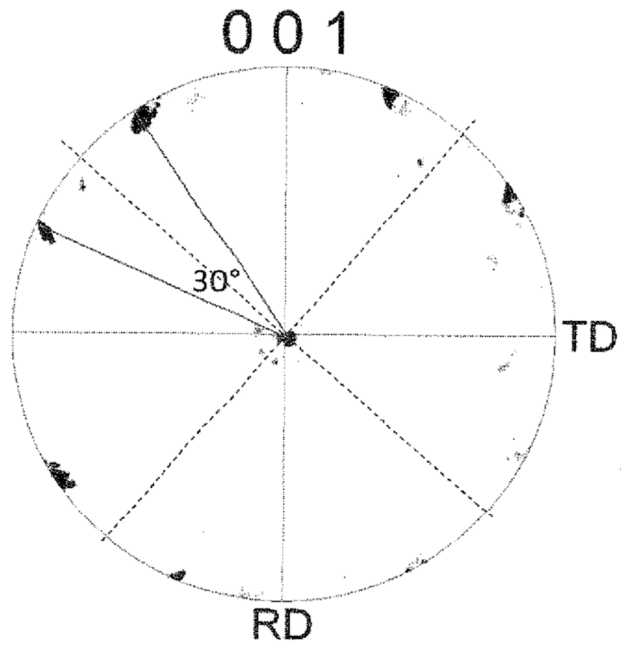


Fig. 8