

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 551**

51 Int. Cl.:

C01B 33/037 (2006.01)

H05B 6/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.06.2005 PCT/FR2005/050422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2005 WO05123585**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2005 E 05776387 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 1753695**

54 Título: **Instalación de refinado de silicio**

30 Prioridad:

07.06.2004 FR 0451117

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

01.08.2019

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE -CNRS- (50.0%)
3, rue Michel-Ange
75794 Paris Cedex 16, FR y
FERROPEM (50.0%)**

72 Inventor/es:

**TRASSY, CHRISTIAN;
DELANNOY, YVES;
FOURMOND, ERWANN;
NDZOGHA, CYRILLE;
BALUAIS, GÉRARD y
CARATINI, YVES**

74 Agente/Representante:

POINDRON, Cyrille

ES 2 721 551 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

Instalación de refinado de silicio

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a la fabricación de silicio para formar celdas de producción de energía eléctrica por efecto fotovoltaico. Este silicio de calidad superior a la del silicio metalúrgico generalmente se designa con la expresión silicio fotovoltaico (Solar Grade o SoG en inglés).

10

Exposición de la técnica anterior

En la actualidad, el silicio destinado a las técnicas fotovoltaicas está constituido básicamente por residuos de la industria microelectrónica, porque el silicio usado para aplicaciones fotovoltaicas puede contener una proporción de impurezas (del orden de una parte por millón) menos crítica que el nivel de impurezas (del orden de una parte por billón) que generalmente se requiere en microelectrónica.

Como segunda fuente de silicio para producir silicio adecuado para productos fotovoltaicos, ya se ha propuesto refinar el silicio fabricado para aplicaciones metalúrgicas. El silicio usado en metalurgia contiene en un principio varios porcentajes de impurezas entre las cuales se encuentran hierro, titanio, boro, fósforo, etc., que es necesario eliminar (hasta niveles claramente inferiores).

Por ejemplo, el documento EP-A-0459421 describe un método de purificación de silicio que consiste en dirigir un arco de plasma hacia la superficie de un baño de silicio contenido en un crisol caliente de pared de sílice (SiO_2). La velocidad elevada del plasma provoca un movimiento del baño cuya intensidad depende de la potencia del plasma. Un crisol caliente con pared de material refractario constituye una forma de crisol industrial comúnmente usado en la industria metalúrgica.

Un inconveniente de esta técnica es que el silicio ya calentado por la excitación electromagnética de la bobina que rodea al crisol caliente sufre un calentamiento adicional debido al plasma. Este calentamiento adicional generalmente es de varios cientos de grados y hace que el baño de silicio alcance la temperatura de fusión de la pared de sílice. De hecho, la temperatura de fusión de la sílice es del orden de 200° superior a la del silicio. Bajo el efecto de la fusión de las paredes, por lo tanto existe un riesgo desde el punto de vista de la seguridad de la instalación debido a la posible fuga de metal líquido.

Se podría haber pensado en aumentar el grosor de las paredes de sílice. Sin embargo, esto elimina la bobina inductiva de excitación del que sirve para calentar el silicio y a continuación plantea problemas de rendimiento. En la práctica, un crisol caliente tiene un grosor de pared el límite de menos de unos pocos centímetros.

Otro inconveniente de los crisoles calientes, que generalmente son monobloques por cuestiones de estanqueidad, es que, en caso de solidificación accidental del silicio fundido en el interior del crisol, la expansión del silicio relacionada con el enfriamiento provocaba una rotura del crisol que entonces no se puede reparar. Este inconveniente es particularmente problemático en aplicaciones industriales.

De hecho, el silicio tiene la característica de ser uno de los metales raros que se dilata de manera significativa durante su enfriamiento y, en particular, durante su paso de la fase líquida a la fase sólida. Su densidad aumenta de 2,34 en estado sólido a aproximadamente 2,6 en estado líquido. La dilatación resultante durante el enfriamiento es lo suficientemente importante como para provocar la rotura de un crisol.

Por esta razón, entre otras cosas, es por lo que el silicio no se puede refinar en un autocrisol (crisol formado por el propio material (silicio)) porque su expansión durante el enfriamiento podría dañar toda la instalación.

En un crisol caliente inductivo, el número de vueltas de la bobina inductiva alrededor del crisol es relativamente bajo. Generalmente, para un reparto homogéneo del campo, se espera de una media docena a una docena de espiras que se distribuyen en la altura del crisol. Las espiras están separadas las unas de las otras en la altura del crisol, siempre por razones de homogeneidad del campo y también por razones de aislamiento eléctrico. En consecuencia, incluso si el propio bobinado se enfría (por ejemplo, por la circulación de agua dentro en el interior de las espiras), esto no es suficiente para enfriar la parte externa del crisol, no sería más que debido a la distancia entre las diferentes vueltas en la altura de la misma.

Además ya se ha propuesto usar un crisol frío para inducción (o crisol sectorizado) para refinar silicio. El documento EP-1 042 224 el solicitante describe un proceso de instalación de refinado de silicio de ese tipo a partir de un crisol frío para inducción por medio del cual se organiza una mezcla turbulenta del baño de silicio, un plasma producido por una antorcha de plasma inductivo siendo dirigida hacia la superficie del baño para eliminar las.

El uso de un crisol frío en la actualidad está limitado por las pérdidas técnicas debidas a las paredes metálicas del

crisol que se enfrían con agua. En la práctica, se llega a un límite de temperatura del baño que está justamente por encima de la temperatura de fusión del silicio (1410° C).

5 Sin embargo, el coste del silicio purificado producido está básicamente relacionado con la duración del tratamiento que condiciona la cantidad de energía necesaria. Para reducir este periodo de duración, podría ser deseable poder aumentar la temperatura del baño, lo que en la actualidad no es posible con un crisol frío para inducción.

10 Además, en un crisol frío para inducción, el baño de silicio no toca las paredes del crisol en la parte alta del mismo debido a la mezcla turbulenta. De ahí resulta un choque térmico cuando el silicio a 1410° toca la pared sería en caso de interrupción de la excitación de la bobina del crisol (tanto si la interrupción es accidental como voluntaria). Este choque térmico riesgo de perforación de la pared metálica (generalmente de cobre) del crisol. El agua de enfriamiento del crisol entonces puede entrar en contacto con el metal líquido, creando un riesgo de accidente elevado.

15 El documento JP05322451 también divulga un crisol frío para inducción de cobre que comprende una pared lateral del crisol dividida en una pluralidad de segmentos a través de los materiales de unión de aislamiento. Cada uno de los segmentos se forma con un espacio de agua de enfriamiento. La superficie de la pared interna del crisol está revestida con un revestimiento refractario. Con una distribución de ese tipo, incluso si fuera posible que al metal en fusión entrara en contacto con la superficie de la pared interna debido a una oscilación de la columna de aceite en el
20 crisol, el metal fundido no se puede solidificar inmediatamente debido a una acción de aislamiento térmico del material revestido.

Resumen de la invención

25 La presente invención tiene como objeto proponer una instalación de purificación de silicio en particular destinado a aplicaciones fotovoltaicas que atenúa los inconvenientes de las instalaciones de refinado clásicas.

30 La invención tiene como objeto en particular proponer una solución que disminuye el costo de producción del silicio a la vez que permite un aumento de la temperatura del baño.

La invención también tiene como objeto mejorar la seguridad de la instalación en caso de enfriamiento accidental o voluntario del baño de silicio que produce su solidificación.

35 La invención también tiene como objeto proponer una solución compatible con el uso de una antorcha de plasma dirigida hacia la superficie del baño para eliminar la simple.

40 La presente invención es una instalación de refinado del silicio, que comprende un crisol frío para inducción sectorizado que tiene una pared externa sectorizada (1), caracterizada por que el interior de la pared externa sectorizada está revestido con una pared interna sectorizada (4), de material refractario, los sectores sucesivos (41) de la pared interna sectorizada estando colocados los unos contra los otros, y, las separaciones que dichos sectores de la pared interna sectorizada (4) presentan entre ellas:

45 - no están alineados radialmente con las separaciones que presentan entre ellos los sectores de la pared externa sectorizada (1).

De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, el fondo del crisol está constituido por al menos dos placas de materiales refractarios superpuestos.

50 De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, una antorcha de plasma inductivo se dirige hacia la superficie libre de una carga de silicio contenida en el crisol.

De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, se proporciona una placa metálica por debajo de una o dos placas refractarias de fondo.

55 De acuerdo con un modo de realización de la presente invención, dicha pared refractaria es de sílice.

Breve descripción de las figuras

60 Estos objetos, características y ventajas, así como otros de la presente invención se expondrán con detalle en la siguiente descripción de modos de realización particulares realizada a modo una limitante en relación con las figuras adjuntas entre las que:

65 la figura 1 representa, de forma muy esquemática, una vista en sección de una instalación de refinado del silicio de acuerdo con un modo de realización de la presente invención; y
la figura 2 es una lista parcial en sección transversal de la instalación de la figura 1.

Descripción detallada

Por cuestiones de claridad, los mismos elementos se han designado con las mismas preferencias para las diferentes figuras. Solo los componentes útiles para la comprensión de la invención se han representado en las figuras y se describirán a continuación. En particular, los detalles constitutivos así como los gases usados en la antorcha de plasma no se han detallado, la invención siendo compatible con métodos clásicos de refinado por medio de una antorcha de plasma. Además, las frecuencias e intensidades de excitación de las bobinas inductivas no se han detallado, la invención siendo ahí incluso compatible con las técnicas habituales de determinación de estas frecuencias e intensidad.

Una característica de la presente invención es revestir la pared interno de un crisol frío para inducción con un revestimiento refractario. De preferencia, este revestimiento no es monobloque sino que se prepara, como el crisol frío, en forma de sectores verticales, el fondo del crisol estando constituido por placas (fondos planos) refractarias superpuestas.

La figura es 1 y 2 representan de forma muy esquemática, respectivamente, un modo de realización de una instalación de purificación de silicio mediante una sección vertical y una vista en sección en corte transversal del crisol de esta instalación.

Como en un crisol frío para inducción clásico, el crisol de la invención comprende una pared lateral 1 enfriada y sectorizada. Como se ilustra en la figura 2, cada sector 11 de la pared 1 comprende al menos dos conductos 12 y 13 de circulación de un líquido de enfriamiento (generalmente agua). Esta circulación es vertical desde uno de los extremos de cada sector y los conductos 12 y 13 verticales según en el uno al otro en el otro extremo del sector mediante un tramo horizontal 14. De forma clásica en las aplicaciones de crisol frío sectorizadas, la instalación comprende un elemento 2 (figura 1) destinado a organizar la circulación del agua en los conductos 12 y 13 de cada sector.

Como en un crisol frío para inducción, una bobina 3 se enrolla alrededor de de la pared vertical 1 con el fin de permitir un calentamiento por inducción del silicio s contenido en el crisol. Está bobina 3 está alimentada con un generador 4 (G) de baja frecuencia (generalmente de varias decenas a varios miles de hercios). Como se ilustra en las flechas de la figura 1, cuando una corriente I circula en la bobina 3, en los sectores 11 se inducen corrientes i que inducen ellas mismas un calentamiento por inducción del silicio del crisol. Para que esta circulación en los sectores 11 sea posible, éstos son de metal (por ejemplo de cobre) y están separados los unos de los otros y de la bobina mediante un dieléctrico (de aire o cualquier otro aislante por ejemplo, sílice o mica).

De acuerdo con la invención, la cara interna de la pared 1 está revestida por una pared 4 de un material refractario. Además, el fondo del crisol está constituido por una o varias placas 5 también de material refractario, el conjunto apoyándose sobre una estructura 6 sobre una base (no se representa). Si fuera el caso, los fondos planos 5 de la base del crisol se completan con una placa metálica externa que sirve de elementos de transferencia térmicos hacia el aire externo o la pared.

La propia pared 4 está constituida por varios sectores verticales 41 que se pueden colocar en el interior de la pared 1 los unos contra nosotros de un modo tal que sus separaciones no se alineen radialmente con las separaciones de los sectores 11 de la pared enfriada.

La ventaja de usar una pared 4 sectorizada con respecto a una pared de una sola toma es que ésta facilita el mantenimiento de la instalación en el caso en el que uno de los sectores se pudiera estropear. Esto se hace posible ya que la pared 4 no está, de acuerdo con la invención, ya cargada con un soporte mecánico.

De preferencia, el material refractario elegido para las paredes 4 es alúmina, circonia y de manera incluso más preferente sílice.

Una ventaja que hay en el uso de sílice en una aplicación de tratamiento de silicio es que esta minimizar la introducción de impurezas en el baño de silicio que se va a tratar que proviene de la propia pared.

Al igual que en una instalación de purificación por plasma clásico, una antorcha de plasma inductivo 7 se coloca de manera que la llama f del plasma pula la superficie libre del baño de silicio s. La función del plasma es crear un medio formado por radicales libres e iones del gas o gases del plasma en las proximidades de la superficie libre del baño. La atmósfera creada de ese modo es extremadamente reactiva y las impurezas presentes en la superficie del baño se combinan con el gas reactivo del plasma y se vuelven volátiles (o, por el contrario, sólidas) a la temperatura de la superficie del baño. La totalidad de la instalación se mantiene bajo una atmósfera controlada, lo que permite evacuar sobre la marcha las moléculas que contienen las impurezas

La antorcha de plasma 7 comprende, por ejemplo, una alimentación 71 de gas reactivo gr en el centro de la antorcha, una alimentación concéntrica 72 de un gas auxiliar ga (por ejemplo, argón). Un gas de plasma gp (por ejemplo, también argón) se transporta además de forma concéntrica al gas auxiliar ga. Una bobina de inducción 73

rodea el extremo libre de la antorcha 7 con el fin de crear el plasma inductivo. La bobina 73 se excita generalmente por una corriente alterna a una frecuencia del orden de un megahercio por un generador 74.

5 De forma clásica, en el plasma se pueden inyectar diferentes gases reactivos, ya sea de forma simultánea o de forma sucesiva por sus acciones selectivas sobre los elementos indeseables.

Al principio, el crisol se llena con polvo, virutas o residuos de silicio. Al ser el silicio un semiconductor, se debe calentar previamente antes de que llegue a ser progresivamente conductor (aproximadamente a 800 °C) y que a continuación se pueda calentar por inducción por medio de la bobina 3 del crisol 1.

10 Por ejemplo, en primer lugar se activa la antorcha de plasma 7 para calentar previamente la carga de silicio sólido y llevarlo a la temperatura que permita obtener un acoplamiento con el campo de baja frecuencia creado por la bobina 3 del crisol. El gas usado en esta fase de calentamiento previo es de preferencia argón. Si fuera el caso, se introduce hidrógeno como gas reactivo para aumentar la conductividad térmica del plasma y de ese modo acelerar el calentamiento previo de la carga de silicio.

Al final de esta fase de puesta en marcha, el silicio se funde completamente y la bobina del crisol proporciona la energía necesaria para mantener este estado fundido.

20 En una segunda fase, se favorece una mezcla turbulenta del baño en la dirección de las flechas de la figura 1, y se introducen, en el plasma, de forma secuencial o simultánea, uno o varios gases reactivos adecuados para la eliminación de las impurezas, que, cuando se combinan con un gas reactivo en la superficie del baño s, forman especies volátiles que se vaporizan.

25 En una tercera fase opcional, el silicio se puede dopar y purificar por lo tanto mediante elementos que favorecen la energía fotovoltaica del silicio policristalino por pasivación de los defectos, por ejemplo, dopándolo con hidrógeno.

30 El silicio, una vez refinado y si fuera el caso dopado, se vacía del crisol. Para ello, en la práctica, como es común en las instalaciones de tratamiento metalúrgicas, el crisol se monta en un elemento giratorio (no representado) que permite verter el contenido.

El uso de un crisol frío para inducción caliente por inducción el material contenido una clase cualquiera de crisol caliente (pared 4), tal como lo prevé la presente invención, presenta numerosas ventajas.

35 El crisol frío no solo permite limitar la temperatura externa del crisol caliente, sino también constituye un recinto de seguridad en caso de rotura del crisol caliente. En particular, el gradiente de temperatura impuesto por la pared fría entre el interior y el exterior del crisol hace que, en caso de fuga a nivel del crisol caliente, el silicio fundido que habría tenido tendencia a escapar hacia el exterior, a la que se enfríe en primer lugar a través de esta pared 4 antes de alcanzar el crisol frío 1.

40 Otra ventaja del uso de un crisol frío sectorizado, es que soporta una deformación mecánica susceptible de reparación.

45 Otra ventaja de la invención es que el gradiente térmico permite aumentar la temperatura del baño de silicio en comparación con el uso de un único crisol frío. Entonces se reduce el período de duración del tratamiento del silicio.

50 Otra ventaja es que, incluso en caso de calentamiento adicional debido al plasma, la fusión más allá de la pared refractaria sobre su cara interior no se propaga sobre todo el grosor de la pared debido al enfriamiento proporcionado por el crisol externo. Por lo tanto se evita cualquier riesgo de fugas de metal líquido.

Otra ventaja de la invención es que los riesgos de perforación crisol del frío, tradicionalmente relacionados con el choque térmico en caso de corte de energía de la bobina, no existen debido a la presencia del crisol refractario.

55 En la parte baja del crisol, varios grosores de material refractario son suficientes para evitar cualquier problema. Como no hay una inducción en el fondo, se puede aumentar sin limitar el grosor del material refractario.

60 En la práctica, las medidas de temperatura de la superficie mostraron una posibilidad de aumentar la temperatura de al menos 150° en un crisol de acuerdo con la invención con respecto a un crisol frío para inducción tradicional. Este aumento de la temperatura de la superficie permite, durante el tratamiento de purificación, aumentar la tasa de oxígeno en el plasma (en un factor de aproximadamente 2,5) antes de la aparición de la capa de escoria que ralentiza la volatilización de las impurezas, en particular, el boro. La constante del tiempo de eliminación del boro se puede reducir de ese modo de 90 a 50 minutos.

65 Otra ventaja de invención es que a la plaza las tensiones mecánicas en el crisol frío mecánico, el revestimiento de material refractario solamente tienen el papel función térmica, lo que disminuye el coste.

5 Recurrir a un crisol frío para inducción conserva la ventaja de una mezcla turbulenta en el daño de silicio con el fin de favorecer la purificación. Mediante la alimentación de la bobina 3 con una tensión de corriente alterna monofásica, el campo magnético del crisol es en sí mismo alterno y monofásico, lo que presenta la ventaja de provocar el calentamiento del baño al mismo tiempo que el movimiento del silicio. Este proviene de variaciones de flujo en el interior del baño, que dan lugar a corrientes inducidas localizadas en la periferia del material (en el revestimiento electromagnético). Este efecto se describe en particular en la solicitud de patente europea EP-1 042 224 del solicitante que ya se ha mencionado.

10 La elección de las frecuencias de alimentación de la bobina es función de su tamaño y de su forma. Por ejemplo, para un crisol con un diámetro del orden de 20 cm que puede contener una carga de silicio del orden de 10 kg, se puede trabajar con una frecuencia del orden de 7 kHz.

15 Por supuesto, la presente invención es susceptible de diversas variantes y modificaciones que aparecerán al experto en la materia. En particular, los gases usados se elegirán en función de las impurezas que se deben eliminar. Además, las dimensiones de los diferentes elementos de la instalación están al alcance del experto en la materia a partir de las indicaciones funcionales que se han proporcionado anteriormente y la aplicación. En particular, aunque la invención se haya descrito en relación con un crisol de forma cilíndrica, en la práctica el crisol podrá tener una forma troncocónica para facilitar su vaciado del silicio purificado, siempre que la variación del diámetro sea compatible con un calentamiento por inducción.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Instalación de refinado del silicio, que comprende un crisol frío para inducción sectorizado que tiene una pared externa sectorizada (1), caracterizada por que el interior de la pared externa sectorizada está revestido con una pared interna sectorizada (4), de material refractario, los sectores sucesivos (41) de la pared interna sectorizada estando colocados los unos contra los otros, y, las separaciones que dichos sectores de la pared interna sectorizada (4) presentes entre ellos no están alineadas radialmente con las separaciones que presentan entre ellos los sectores de la pared externa sectorizada (1).
- 10 2. Instalación de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la pared externa sectorizada (1) es metálica, cada uno de los sectores comprende al menos dos conductos (12, 13) para el flujo de un líquido de enfriamiento, y una bobina (3) se enrolla alrededor de dicha pared externa sectorizada para permitir un calentamiento por inducción del silicio contenido en el crisol.
- 15 3. Instalación de acuerdo con la reivindicación 1 a 2, en la que el fondo del crisol está constituido por al menos dos placas (5) de material refractario superpuestas.
- 20 4. Instalación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además una antorcha de plasma inductivo (7) dirigida hacia la superficie libre de una carga de silicio (s) contenida en el crisol.
- 5 5. Instalación de acuerdo con la reivindicación 4 o las reivindicaciones 3 y 4, en la que una placa metálica se proporciona por debajo de una o dos placas refractarias de fondo (5).
- 25 6. Instalación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicha pared interna sectorizada refractaria (4) es de sílice.

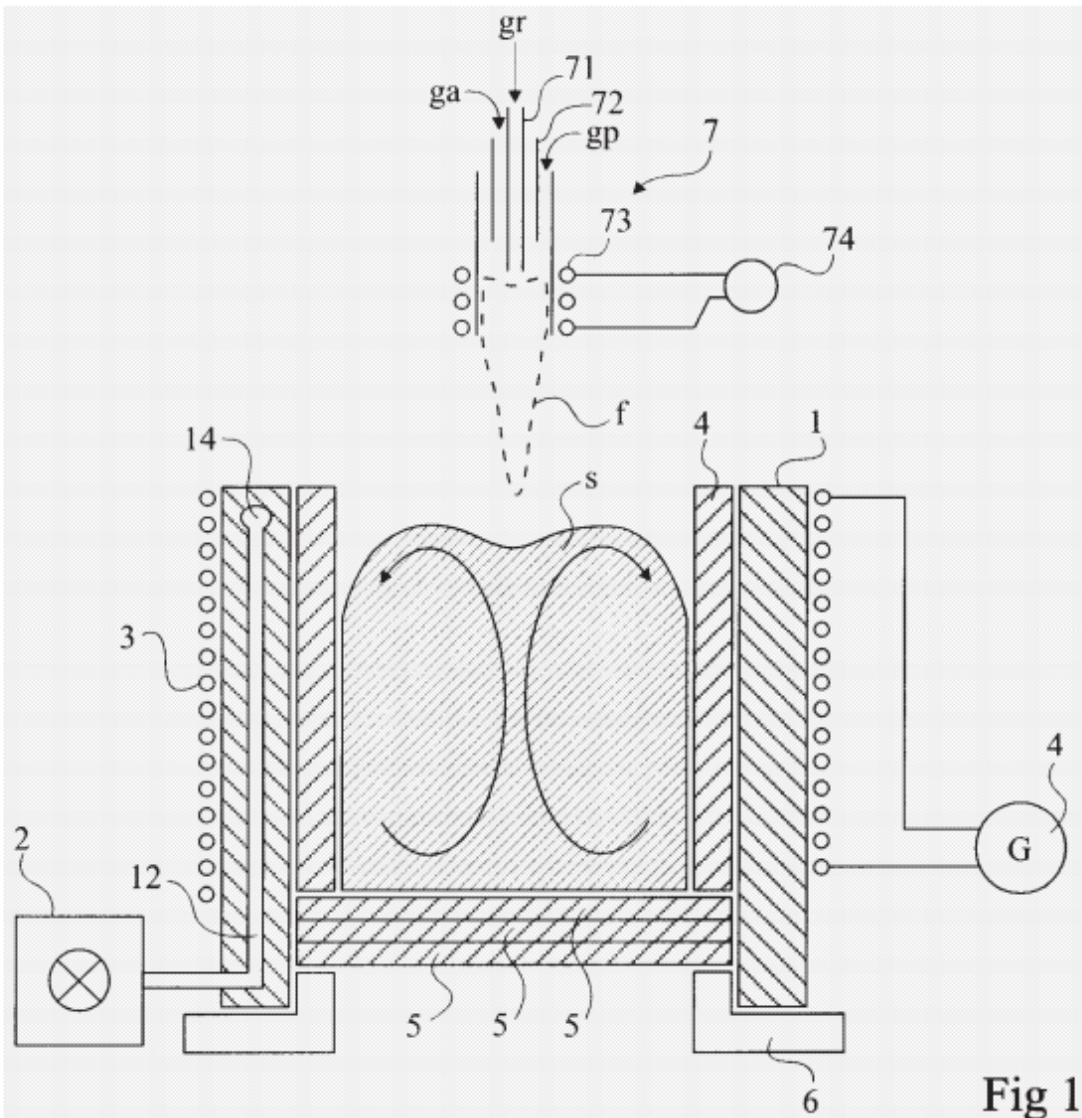


Fig 1

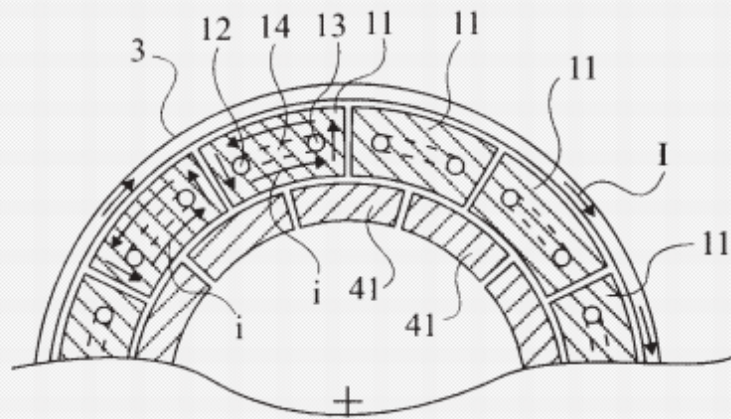


Fig 2