

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 723 750**

51 Int. Cl.:

C30B 11/00 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2006 PCT/NO2006/000174**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.12.2006 WO06132536**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2006 E 06733126 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2019 EP 1922437**

54 Título: **Método y aparato para refinar un material fundido**

30 Prioridad:

10.06.2005 NO 20052832

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

30.08.2019

73 Titular/es:

REC SOLAR NORWAY AS (100.0%)

Fiskåveien 100

4621 Kristiansand S, NO

72 Inventor/es:

FRIESTAD, KENNETH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 723 750 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 y aparato para refinar un material fundido

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al refinado o la purificación de un material que puede fundirse y solidificarse. Es particularmente, pero no exclusivamente, aplicable a la purificación de metales, especialmente silicio, por ejemplo, al refinado de materias primas de silicio para la fabricación de celdas solares.

Antecedentes de la técnica

10 La solidificación direccional se utiliza ampliamente en la industria fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés) para producir lingotes, que se cortan en rodajas y después se procesan para convertirse en celdas solares. El estado actual de la técnica está dominado por un sistema en el que el silicio se solidifica direccionalmente de abajo hacia arriba en un crisol de cuarzo.

15 Se puede utilizar el mismo principio para refinar el silicio y producir materia prima para la industria fotovoltaica. La solidificación direccional puede utilizarse para controlar las impurezas por segregación, se pueden ajustar tanto los niveles absolutos como los niveles relativos de diferentes elementos (Al, Ca, Fe, Ti, Mn, B, P, etc.). Además, el proceso tiene que tener en cuenta las partículas formadas en el proceso y las partículas del silicio entrante.

Una desventaja del enfoque actual es que el crisol de cuarzo puede utilizarse sólo una vez, ya que se destruye debido a una transición de fase del material del crisol durante el enfriamiento del lingote de silicio (y del crisol). Además, se requiere una capa antiadherente de, por ejemplo, Si_3N_4 para el enfoque del crisol de cuarzo, con el fin de evitar la adhesión del silicio.

20 El documento EP 1.085.559 se refiere a un aparato de producción láminas de silicio policristalino y a un método de producción que lo utiliza. El documento JP 2003/286.024 se refiere a un lingote de silicio solidificado unidireccional y a un método de fabricación de este. El documento JP 2003/048,798 se refiere a un dispositivo y al método para la producción láminas de cristal y a las láminas de cristal obtenidas usando el mismo, y a la batería solar. El documento FR 2.602.503 se refiere a un proceso y aparato para la purificación de silicio. El documento JP H08 295964 se refiere a un método de refinado de aluminio o de chatarra de aluminio.

Es un objeto de la invención proporcionar un proceso de solidificación mejorado que dé como resultado una contaminación reducida de la colada del lingote.

Es un objeto adicional de la invención proporcionar un sistema que pueda refinar un material fundido, como el silicio, sin la necesidad de reemplazar el contenedor para el material fundido entre la colada de cada lingote.

30 Descripción de la invención

Según un aspecto de la invención, se proporciona un método de refinado y solidificación direccional de silicio para formar un lingote de silicio, que comprende las etapas de: formar una masa fundida del silicio en un recipiente que comprende paredes y un fondo; poner en contacto una capa de contacto de una placa de contacto de temperatura controlada con la superficie de la masa fundida, comprendiendo dicha placa de contacto de temperatura controlada una capa conductora de calor en contacto operativo con los medios de refrigeración, una capa calentada localizada entre una primera capa intermedia y una segunda capa intermedia debajo de la capa conductora de calor y estando la capa de contacto fijada a la segunda capa intermedia, no estando en contacto dicha placa de contacto de temperatura controlada con las paredes del recipiente, lo que permite al material fundido solidificarse y adherirse a la placa de contacto; y solidificar progresivamente el silicio fundido hacia abajo para formar el lingote sólido del silicio que se adhiere a la placa de contacto enfriada.

Así, la invención proporciona un proceso de producción ágil en que el recipiente de horno se calienta y el lingote se cuela, pero no hay contacto del lingote dentro del recipiente y de esta manera el lingote se puede retirar y el recipiente se puede llenar nuevamente. No es necesario enfriar el recipiente entre la colada de los lingotes.

45 Preferiblemente, se calientan las paredes y el fondo del recipiente. Preferiblemente, la masa fundida se mantiene en una atmósfera inerte o controlada. El método es particularmente adecuado para el refinado y la purificación de metales, como el silicio.

50 El método tiene la ventaja de que el nivel de impurezas en el lingote disminuye en relación con el resto de la masa fundida, a medida que se forma el lingote. A continuación, se retira el lingote del recipiente o crisol, y el líquido restante con alto contenido de impurezas se vierte y posiblemente se vuelve a procesar. El recipiente no tiene que destruirse y puede reutilizarse. El sitio de nucleación se simplifica de un crisol a una superficie de una placa o de varias placas dispuestas una al lado de la otra. La placa o las placas dispuestas una al lado de la otra consiste en varias placas dispuestas en una estructura en capas. La superficie enfriada puede estar formada por discontinuidades para ayudar a asegurar la adhesión del lingote.

Así, al adoptar la invención, el proceso de refinado se optimiza de varias maneras.

5 La segregación se utiliza para refinar y controlar las impurezas metálicas. Se expulsarán las impurezas desde la interfaz entre el silicio sólido y líquido y hacia el líquido bruto. Se puede obtener una resistividad requerida del material refinado por segregación y dopaje (antes o durante la colada). El nivel de resistividad absoluto será determinado por el proceso y los requerimientos del usuario final.

Se eliminan las partículas con mayor densidad que el silicio fundido. Las partículas que se introducen o se forman durante la solidificación direccional se depositarán en el fondo si tienen una densidad que es suficientemente más elevada que la del silicio fundido. Pueden formar una capa densa en el fondo del baño fundido.

10 También se pueden eliminar las partículas con una densidad inferior o ligeramente superior a la del silicio. Se expulsarán delante de la interfaz entre el silicio sólido y el fundido. Estas partículas seguirán el patrón de flujo convectivo en el recipiente si se expulsan lo suficientemente hacia afuera en el líquido bruto.

15 El proceso de solidificación puede optimizarse al combinar fuerzas que mueven las impurezas con patrones de flujo y fuerzas de sedimentación. El silicio fundido con un alto contenido de impurezas de alta densidad fluirá desde la interfaz de solidificación hacia el fondo. Una imagen similar se producirá en el caso de las partículas pesadas, mientras que las partículas con poca o ninguna diferencia en la densidad seguirán el flujo en el recipiente. Estos mecanismos se pueden optimizar más fácilmente si la solidificación tiene lugar desde la parte superior de un baño hacia el fondo.

20 La solidificación direccional desde la parte superior hacia el fondo es por lo tanto más capaz de controlar las impurezas que mediante el crecimiento desde el fondo de un baño fundido. La solidificación puede llevarse a cabo hasta que se solidifique una fracción determinada (se obtiene una altura o un tamaño de lingote determinado). El líquido de silicio restante contendrá una mayor proporción de impurezas y partículas más pesadas que el material de partida y puede transferirse desde el contenedor por vertido, etc. Las principales impurezas de partículas tienden a ser SiC_5 , Si_xN_y o $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$.

25 Según otro aspecto de la invención, se proporciona un aparato para el refinado y la solidificación direccional del silicio para formar un lingote de silicio, que comprende un recipiente con un fondo y paredes laterales dispuestos para alojar el silicio en un estado fundido y una placa de temperatura controlada que se puede mover dentro y fuera de la parte superior del recipiente sin tener contacto con las paredes laterales del recipiente. La placa de temperatura controlada comprende una capa conductora de calor en contacto con medios de refrigeración, una capa calentada ubicada entre una primera capa intermedia y una segunda capa intermedia debajo de la capa conductora de calor, y una capa de contacto fijada a la segunda capa intermedia para hacer contacto con el silicio fundido.

30 Preferiblemente, el recipiente tiene paredes y/o fondo calentados. Preferiblemente, las paredes y/o el fondo del recipiente están hechos de materiales conductores de calor pero químicamente inertes y resistentes a la temperatura, tales como grafito, nitruro de silicio, carburo de silicio, sílice, alúmina, oxinitruro de silicio u otros óxidos cerámicos. Preferiblemente, la capa de contacto y cualquier capa intermedia están hechas de materiales conductores de calor pero químicamente inertes y resistentes a la temperatura, tales como grafito, nitruro de silicio, carburo de silicio, sílice, oxinitruro de silicio, alúmina u otros óxidos cerámicos. La capa conductora de calor puede ser de metal, como cobre, aluminio o alguna aleación adecuada. Además, la capa de calentamiento puede ser, por ejemplo, una capa de elementos de calentamiento por resistencia eléctrica o una capa calentada por inducción que puede incorporarse entre las otras capas. Esto puede proporcionar un mejor control del proceso de enfriamiento.

40 La placa puede incluir una capa intermedia que se fija a la capa conductora y que puede formar un ajuste deslizante o a presión con la placa de contacto. Preferiblemente hay una cubierta hermética al gas sobre el recipiente para mantener la atmósfera inerte o controlada.

Breve descripción de los dibujos

La invención se puede llevar a la práctica en varias maneras y ahora se describirán algunas realizaciones a manera de ejemplo con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

45 La Figura 1 es una sección vertical a través de un aparato para llevar a cabo la invención.

La Figura 2 es una sección de la línea AA en la Figura 1.

La Figura 3 es una sección esquemática que muestra los posibles patrones de flujo correctivo en el material fundido.

La figura 4 es una sección esquemática a través de una placa de temperatura controlada.

Las Figuras 5 y 6 son vistas similares a la Figura 4,

50 La Figura 6 representa la presente invención.

Descripción detallada de la invención

- Las Figuras 1 y 2 muestran un aparato para la solidificación direccional de sílice fundida. El aparato comprende un recipiente 11 con un fondo calentado 12, paredes extremas calentadas 13 y paredes laterales calentadas 14. El recipiente 11 está revestido con un revestimiento exterior 15 y un revestimiento interior 16. El material de estos revestimientos debe ser conductor de calor pero químicamente inerte y resistente a la temperatura, y los materiales adecuados incluyen grafito, carburo de silicio, nitruro de silicio, sílice, alúmina, oxinitruro de silicio u otros óxidos cerámicos. El revestimiento interior 16 define un alojamiento 17 para una masa fundida de silicio 18.
- Encima del cerramiento 17 y la masa fundida 18, hay una placa de temperatura controlada 19. La placa 19 está suspendida de los soportes 21 y comprende una capa conductora 22, una capa aislante intermedia 23 y una capa de contacto 24. La capa conductora 22 tiene una serie de tuberías de refrigeración 25 y la capa de contacto 24 tiene una superficie de contacto rugosa 26.
- La capa conductora 22 está hecha típicamente de un metal conductor como cobre o aluminio. El medio de refrigeración en las tuberías 25 es cualquier líquido/gas adecuado, como agua o aceite. La capa aislante 23 y la capa de contacto 24 están hechas de un material conductor de calor pero resistente a la temperatura y químicamente inerte, como el grafito, carburo de silicio o nitruro de silicio.
- El recipiente 11 y la placa 19 están cubiertos por una cubierta hermética 30 al gas. Esto aloja una atmósfera inerte 27 por encima de la masa fundida 18. También hay dos puertas aisladas 28 que pueden desplegarse sobre el cerramiento 17 si se retira la cubierta 30.
- En uso, el silicio se coloca en el alojamiento 17 y se calienta por medio del fondo 12 y las paredes 13, 14 calentados hasta que forma una masa fundida 18. Alternativamente, el silicio fundido puede cargarse directamente en el alojamiento 17. La placa 19 se baja de forma que la superficie de contacto 26 quede ligeramente sumergida bajo la superficie de la masa fundida 18. El efecto de enfriamiento aplicado a la placa 19 desde las tuberías 25 hace que la masa fundida de silicio 18 solidifique y se adhiera a la superficie de contacto 26, formando un lingote 29 de silicio sólido.
- A continuación, se eleva la placa 19 de manera que quede por encima del nivel de la masa fundida 18 pero el lingote 29 sigue sumergido. Un mayor enfriamiento provoca entonces que solidifique más masa fundida de silicio 18, con el resultado de que el lingote 29 crece hacia abajo.
- Cuando el lingote 29 ha alcanzado el tamaño requerido, se levanta fuera del alojamiento 17 y se retira. El alojamiento 17 se recarga con silicio y las puertas aisladas 28 se despliegan sobre el alojamiento para mantener el estado fundido del silicio. Mientras tanto, el lingote de silicio 29 y la capa de contacto 24 se retiran de la placa 19 para usarse en una fabricación posterior, ya sea en lingotes para volver a ser fundidos para producir lingotes para la fabricación de paneles para celdas solares o para la fabricación directa de paneles para celdas solares. Se sustituye la capa de contacto 24 y se repite el proceso.
- Se entenderá que las impurezas más pesadas que el silicio fundido se desprenderán del lingote 29 en la masa fundida 18, mientras que los contaminantes más ligeros circularán dentro de la masa fundida, debido a las fuerzas de convección. De esta manera, las impurezas y los contaminantes presentes en la masa fundida 18 tenderán a permanecer en la masa fundida 18 y no serán capturados dentro del lingote 29. Esto tendrá el efecto de purificar el silicio que forma el lingote 29. También, a su vez, tendrá el efecto de concentrar las impurezas y los contaminantes en la masa fundida restante 18. Por esta razón, este silicio fundido restante después de retirar el lingote 29 puede sacarse y sustituirse por silicio nuevo.
- La dirección de circulación del silicio fundido en la masa fundida 18 se muestra en la Figura 3. Las flechas muestran el movimiento debido a las fuerzas de convección. El silicio líquido en las paredes calentadas 13, 14 es menos denso y fluye hacia arriba 31. Se enfría al entrar en contacto con el lingote 29 y fluye hacia abajo 32 en el centro de la masa fundida 18, donde se encuentra más alejado de la fuente de calor. Las impurezas más densas tienden a caer 33 y forman remolinos 34 en el fondo 12 cerca de las paredes 13, 14.
- La Figura 4 muestra una placa 19. La capa conductora 22 está formada por cobre e incluye tuberías de refrigeración 25. La capa intermedia 23 se forma con un perfil de socavado 41 a lo largo de cada borde longitudinal. La capa de contacto 24 se forma con el correspondiente perfil voladizo 42 a lo largo de cada borde longitudinal. La capa de contacto 24 se desliza simplemente en la capa intermedia 23, con los perfiles voladizos 42 apoyados en los perfiles socavados 41.
- Se entenderá que esta disposición proporciona poca transferencia de calor conductor entre las dos placas, ya que el contacto es a lo largo de dos líneas relativamente estrechas. Por lo tanto, puede proporcionar un efecto de enfriamiento lento en el lingote, lo cual proporciona tiempo para la orientación cristalina requerida en el lingote a medida que el material se solidifica.
- La Figura 5 muestra una alternativa que no forma parte de la invención, en la que tubos de refrigeración 51 están ubicados entre una capa superior 52 y una capa intermedia 53. Ambas capas 52, 53 pueden estar formadas de grafito,

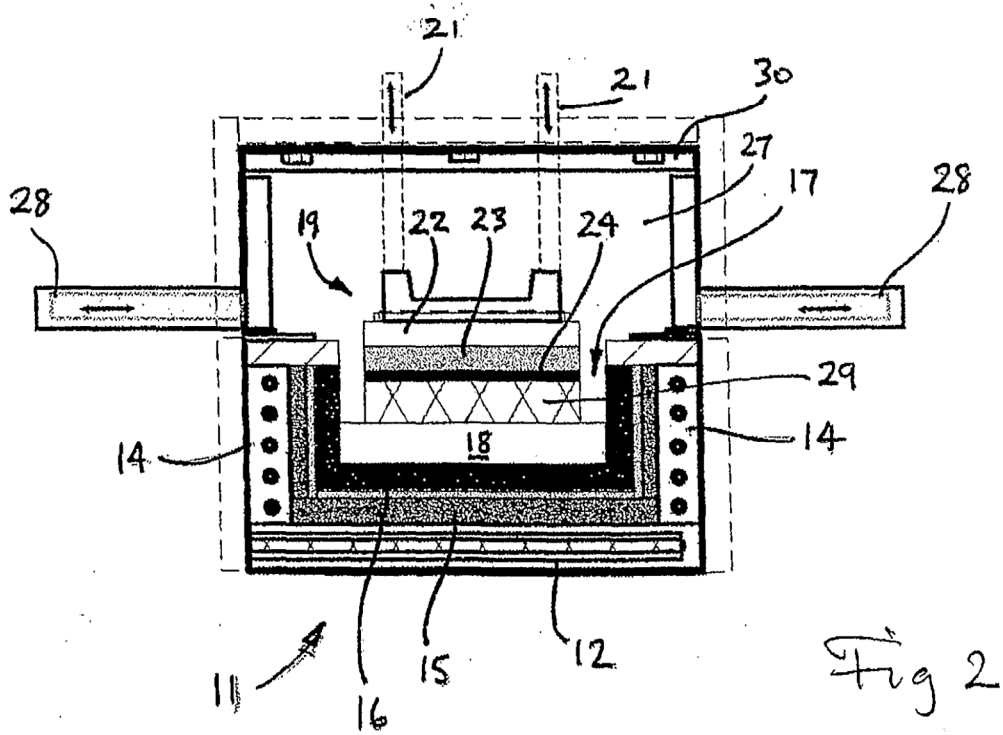
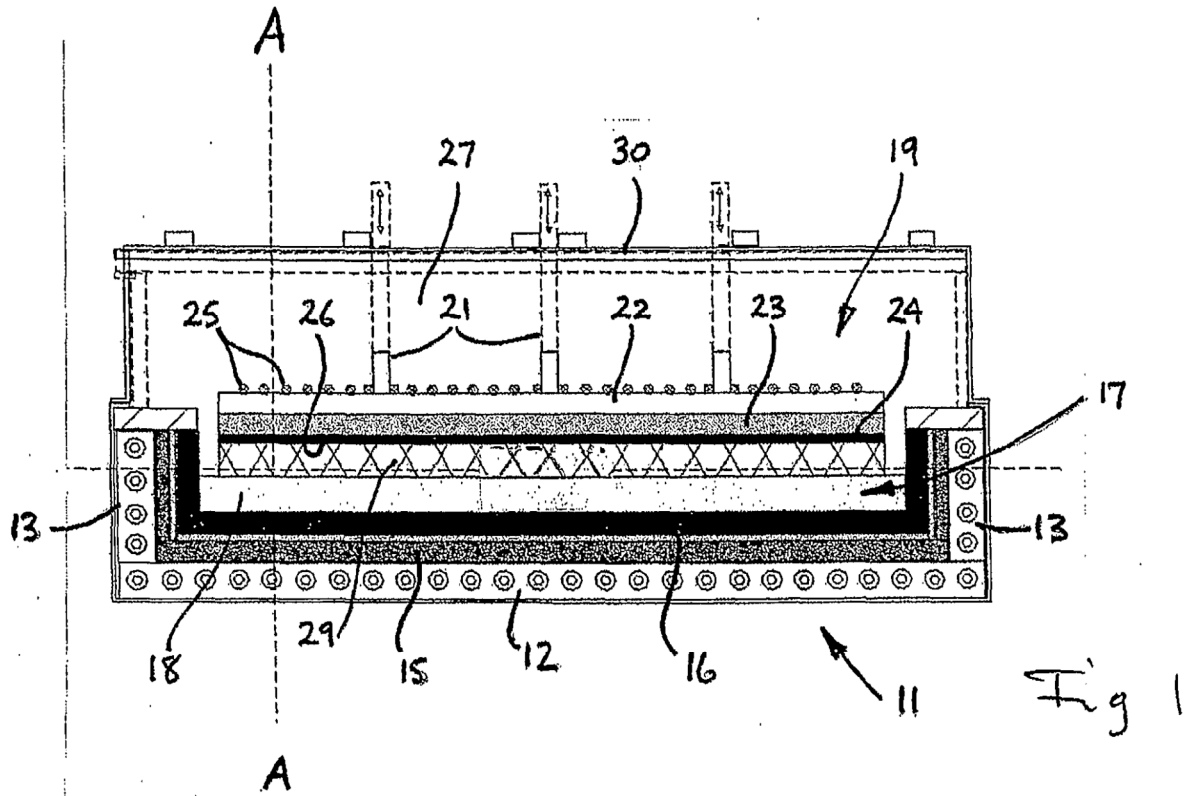
carburo de silicio, nitruro de silicio o similares.

5 La Figura 6 muestra una capa calentada 61, según la presente invención, ubicada entre dos capas intermedias 62 y 63. Una capa conductora 64 con tuberías de refrigeración 63 están ubicadas encima de las capas intermedias 62, 63. Esta disposición puede proporcionar un mejor control de la temperatura y también permite que la capa de contacto (que no se muestra) se eleve a una temperatura superior al punto de fusión del silicio antes de la inmersión. Esto evita el enfriamiento indeseado de la masa fundida de silicio en las etapas iniciales de solidificación.

Se entenderá que, si bien se han descrito las realizaciones preferidas con referencia al silicio, la invención es aplicable a la solidificación direccional (y refinado) de otros materiales.

REIVINDICACIONES

1. Un método de refinado y solidificación direccional de silicio para formar un lingote de silicio (29), que comprende las etapas de: formar una masa fundida del silicio en un recipiente (11) que comprende paredes (13) y un fondo (12); poner en contacto una capa de contacto de una placa de contacto de temperatura controlada con la superficie de la masa fundida (18), comprendiendo dicha placa de contacto de temperatura controlada una capa conductora de calor (64) en contacto operativo con medios de refrigeración (65), una capa calentada (61) localizada entre una primera capa intermedia (62) y una segunda capa intermedia (63) debajo de la capa conductora de calor (64) y estando la capa de contacto adherida a la segunda capa intermedia (63), no teniendo contacto dicha placa de contacto de temperatura controlada con las paredes (13) del recipiente, lo que permite que el material fundido solidifique y se adhiera a la placa de contacto; y el silicio fundido solidifique progresivamente hacia abajo para formar el lingote sólido (29) del silicio que se adhiere a la placa de contacto.
2. Un método según la reivindicación 1, en el que se calientan las paredes (13) y el fondo del recipiente (12).
3. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el silicio líquido restante tras la solidificación del lingote (29) contiene un nivel de impurezas superior al del silicio inicial y se retira del recipiente (11).
4. Un método según cualquier reivindicación anterior, en el que el silicio se dopa para proporcionar la resistividad requerida en el lingote solidificado final (29).
5. Aparato para el refinado y la solidificación direccional de silicio para formar un lingote de silicio (29), que comprende un recipiente (11) con un fondo (12) y paredes laterales (13) dispuestos para alojar el silicio en estado fundido (18) y una placa de temperatura controlada que se puede mover dentro y fuera de la parte superior del recipiente sin entrar en contacto con las paredes laterales del recipiente (13), donde la placa de temperatura controlada comprende una capa conductora de calor (64) en contacto con medios de refrigeración (65), una capa calentada (61) ubicada entre una primera capa intermedia (62) y una segunda capa intermedia (63) por debajo de la capa conductora de calor (64), y una capa de contacto fijada a la segunda capa intermedia (63) para entrar en contacto con el silicio fundido.
6. El aparato según la reivindicación 5, en el que el recipiente (11) tiene paredes (13) y/o fondo (12) calentados.
7. El aparato según la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en el que el recipiente (11) está revestido de nitruro de silicio, grafito, carburo de silicio, sílice, alúmina, oxinitruro de silicio u óxidos cerámicos.
8. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en el que la capa conductora (64) está compuesta de cobre, aluminio o aleaciones de uno o ambos metales.
9. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la capa de contacto está compuesta de grafito, nitruro de silicio, carburo de silicio, sílice, alúmina, oxinitruro de silicio u óxido cerámico.
10. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, en donde la primera capa intermedia (62) está unida a la capa conductora (64) y en donde la segunda capa intermedia (63) forma un ajuste deslizante o a presión con la capa de contacto.
11. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 10, en el que la placa de temperatura controlada comprende una sola placa o una serie de placas, una al lado de la otra.
12. El aparato según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, en el que la superficie de contacto de la placa de temperatura controlada que entra en contacto con el silicio fundido en uso es rugosa o está formada con discontinuidades.



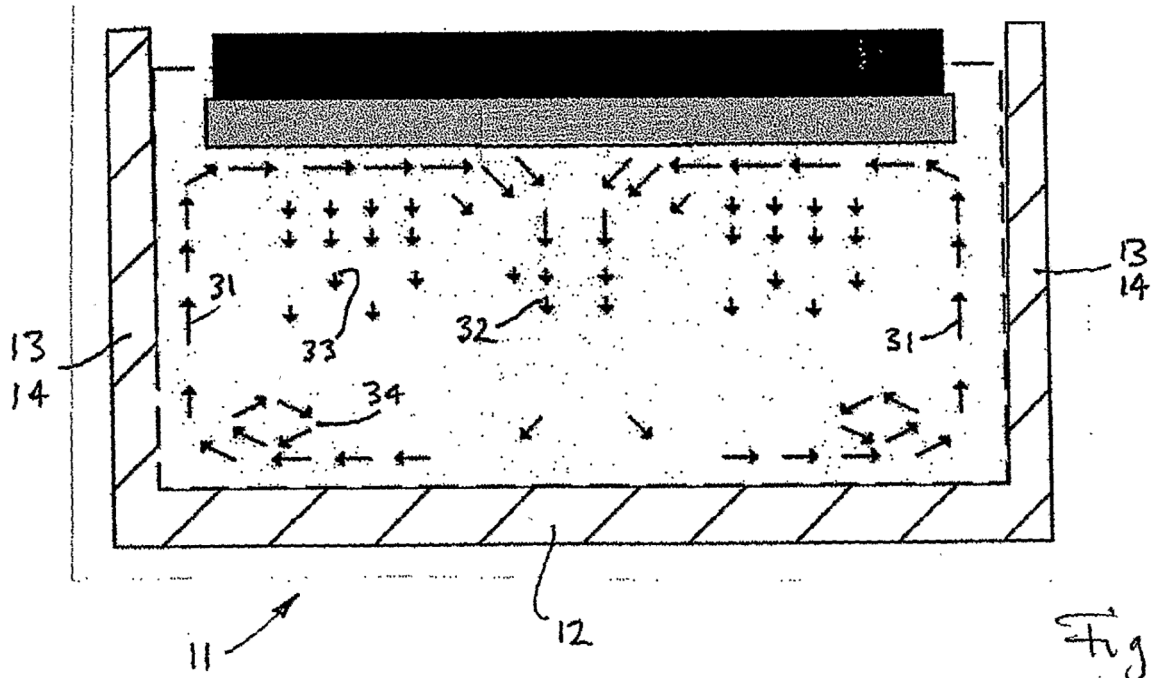


Fig 3

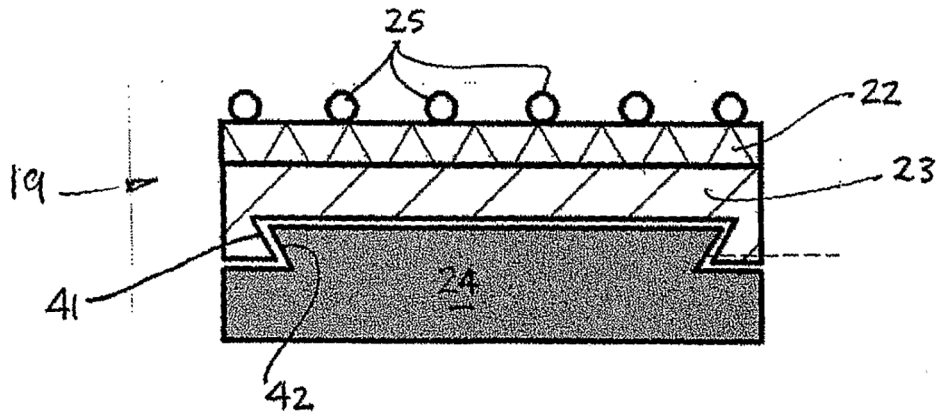


Fig 4

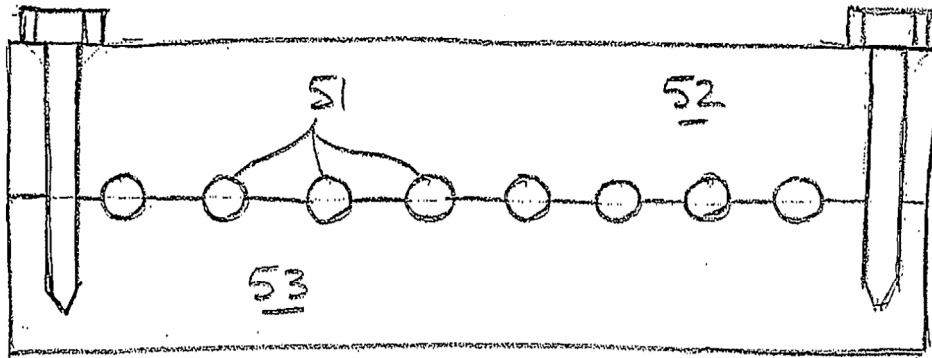


Fig 5

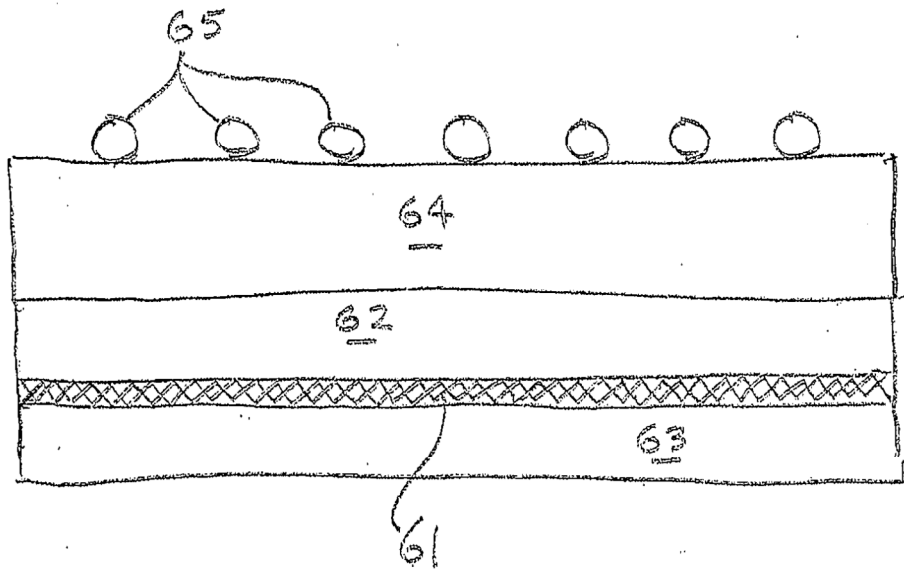


Fig 6