

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 507 590**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 10057**

(54) Procédé pour la préparation de silicium utilisable pour des cellules solaires.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 01 B 33/12, 33/02; H 01 L 31/18.

(22) Date de dépôt..... 9 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 10 juin 1981, demande de brevet, n° P 31 23 009.1, au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 17-12-1982.

(71) Déposant : Société dite : SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, résidant en RFA.

(72) Invention de : Hubert Aulich, Karl-Heinz Eisenrith et Hans-Peter Urbach.

(73) Titulaire : /dem (71)

(74) Mandataire : Cabinet Flechner,  
22, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la préparation de silicium utilisable pour des cellules solaires, par réduction de silice ( $\text{SiO}_2$ ) avec du carbone dans un arc électrique, le  $\text{SiO}_2$  étant produit grâce au fait que le 5 matériau de départ qui contient le  $\text{SiO}_2$  est d'abord amené, à l'aide de fondants appropriés, par fusion dans la phase gazeuse, que celle-ci est transformée ensuite en une structure de la forme de fibres et que la fibre obtenue est transformée par un procédé de séparation de phases par lessivage, 10 en un corps vitreux poreux de  $\text{SiO}_2$ .

Le silicium qui est obtenu par un procédé de fabrication à l'échelle industrielle par réduction du quartz avec du carbone dans un arc électrique, n'est pas approprié, du point de vue de sa pureté, pour la fabrication de cellules solaires. La faible pureté du silicium technique (98 % 15 de teneur en Si) est due en grande partie au quartz très impur utilisé pour sa fabrication.

Dans la demande de brevet publiée en République Fédérale d'Allemagne sous le No. 30 13 319, on a décrit un 20 procédé pour la fabrication de silicium approprié pour des cellules solaires, dans lequel on utilise pour la réduction avec du carbone, du quartz de haute pureté obtenu par la voie minière. Le silicium ainsi préparé a, il est vrai, une pureté notablement plus grande que le produit obtenu à 25 l'échelle industrielle, mais là encore il est nécessaire de mettre en oeuvre, pour la suppression des impuretés qui gênent les paramètres de composants, une phase opératoire supplémentaire de purification, par exemple un procédé de fusion selon Czochralski.

Un procédé du type rappelé en tête du présent mémoire est également connu par la demande de brevet publiée en République Fédérale d'Allemagne sous le No. 29 45 141 Al. Dans ce procédé, on élabore à partir du sable quartzeux impur, de l'oxyde de bore et de la soude, un verre aux boro-silicates de sodium, et ce verre est transformé en un corps de verre de grande surface (fibres, rubans, feuilles). Par 35 un traitement thermique qui y fait suite, on provoque dans le corps de verre la séparation de phases au cours de

laquelle on obtient, en plus d'une phase riche en  $\text{SiO}_2$ , une phase riche en  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ , dans laquelle se rassemblent les impuretés gênantes. A l'aide d'un traitement acide qui y fait suite, la phase riche en  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  est extraite du corps de verre, en sorte qu'il ne reste plus que du  $\text{SiO}_2$  de haute pureté qui peut ensuite être soumis à la réduction au carbone dans un arc électrique. Dans le  $\text{SiO}_2$  ainsi préparé, la teneur en ions métalliques de transition peut être abaissée jusqu'à la plage des ppm, et même en-dessous. La diminution de la teneur en bore, qui agit de façon fortement dopante dans le silicium, pose toutefois des difficultés.

Aussi, l'invention a-t-elle pour objet de modifier le procédé de séparation de phases par lessivage en ce sens que pratiquement aucun bore ne passe dans le bain de verre en fusion avant ou pendant le processus. En outre, l'invention a pour objet de mettre en oeuvre des matériaux de départ bon marché et de simplifier le processus pour obtenir au moins la même qualité de pureté du produit final.

Ce problème est, selon l'invention, résolu par le fait que

- a) comme matériaux de départ, on utilise des matériaux inorganiques à teneur en  $\text{SiO}_2$  ou des substances de déchets à teneur en  $\text{SiO}_2$ ,
- b) comme fondants, lors du passage dans la phase gazeuse, on utilise un mélange d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et des carbonates et/ou des oxydes d'éléments du groupe des métaux alcalins ou des métaux alcalino-terreux, et
- c) on prépare un bain de fusion vitreux et homogène à 1300 à 1500°C qui est transformé en une fibre de verre et qui est soumis, sans traitement thermique, au processus de séparation de phases par lessivage.

Dans le cadre de l'invention, il est proposé d'utiliser les matériaux de départ suivants : du sable quartzeux ( $\text{SiO}_2$ ) provenant par voie d'exploitation minière, ou des roches éruptives telles que le Feldspath (K .  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ , Na .  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ), des basalts, des olivines (silicate avec du beryllium, du magnésium, du zinc, du fer, du manganèse), ou leurs mélanges, et comme fondants, outre l'oxyde d'aluminium

( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) les oxydes ou les carbonates de sodium, de potassium, de magnésium et de calcium ou comme fondants des minéraux contenant sous forme d'oxydes du sodium, du potassium, du calcium et/ou du magnésium, tels que la dolomite ( $\text{CaCO}_3$ ,

5       $\text{MgCO}_3$ ).

Suivant un développement de l'idée inventive, il est prévu d'utiliser comme matériaux de départ également des produits de déchets, comme par exemple des débris de quartz et/ou de verre dans le rapport souhaité. Le procédé 10 selon les enseignements de l'invention se distinguent par rapport à l'état de la technique par le fait que l'on peut mettre en oeuvre des matériaux de départ à bon marché.

Pour la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, des verres de la composition suivante sont préférés : 15

	$\text{SiO}_2$	50 à 70 % en poids
	$\text{Na}_2\text{O}$	0 à 10 % en poids
	$\text{K}_2\text{O}$	0 à 10 % en poids
	$\text{MgO}$	0 à 10 % en poids
20	$\text{CaO}$	0 à 20 % en poids
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1 à 20 % en poids.

La transformation en la structure de fibres, donc en un corps en verre de très grande surface mais de diamètre faible et uniforme, peut avoir lieu à l'aide d'une 25 installation d'étirage de fibres de verre mais aussi par mise en oeuvre du procédé de centrifugation (application au pistolet sur un disque tournant pourvu de rainures ou de stries. Le diamètre de la fibre de verre est ajusté à une valeur se situant dans la plage de 7 à 100  $\mu\text{m}$ . Le procédé 30 de séparation de phases par lessivage a lieu sans traitement thermique du corps de verre fabriqué à partir de la fibre de verre, par exemple dans un acide chlorhydrique 3n à 6n, de préférence dans un extracteur. Selon la composition du verre on peut, après le processus à l'acide, réaliser un 35 traitement avec une lessive de soude caustique diluée, auquel fait suite un autre traitement à l'acide.

D'autres détails ressortent, dans ce qui suit, d'un exemple d'exécution et des figures 1 et 2 du dessin annexé,

de même que de leurs descriptions. Dans le dessin :

la figure 1 représente un diagramme montrant les phases opératoires essentielles de l'invention, et

5 la figure 2 est une vue schématique d'un dispositif pour la fabrication des fibres de verre prévues pour le processus de séparation de phases par lessivage.

Figure 2 : Les matériaux de départ, tels que le verre quartzeux obtenu par voie minière, l'oxyde d'aluminium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium, le dolomie ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) ou le basalt sont élaborés et affinés, dans le rapport de mélange souhaité, à 1350 à 1500°C, dans un four à résistance 5 pourvu d'un creuset en quartz 4 qui est suspendu à une tringlerie 3. Le creuset en quartz 4 qui contient le bain de verre en fusion 6 se trouve dans un pot de protection en quartz 7 qui repose dans le four à résistance 5 sur un support de creuset 8. Le support de creuset 8 est relié à la tringlerie 3 par l'intermédiaire d'une entretoise tubulaire en quartz 9. Un élément chauffant en carbure de silicium 10, prévu dans le four à résistance 5 assure le chauffage des matériaux de départ et le maintien de la température de fusion de même que de la température d'étirage de la fibre. Au matériau de départ on peut ajouter, dans un rapport voulu, des produits de déchets, par exemple des débris de verre. A une température de 1100°C à 1350°C, on tire du bain de verre en fusion 6 une fibre de verre 11 d'un diamètre de 90 µm, le bain de verre en fusion 6 étant soumis à un étirage vertical vers le bas, à travers une ouverture 12 en forme de fente prévue dans les fonds des creusets 4 et 7. La vitesse d'étirage est réglée selon l'épaisseur de fibre souhaitée. La fibre de verre 11 passe par un appareil 13 servant à mesurer l'épaisseur de la fibre, et elle est enroulée sur un tambour d'étirage 14 jusqu'à son traitement ultérieur.

La fibre 11 (qui peut se présenter sous la forme d'un faisceau de fibres) est soumise ensuite, éventuellement après son découpage en plusieurs parties, à un lavage, pendant 4 à 96 heures, à l'aide d'un HCl 3n qui est à une température de 98°C, l'acide étant renouvelé à plusieurs

reprises. Ce processus de lavage ou de lessivage peut également avoir lieu dans un extracteur. Après ce lessivage on lave les fibres poreuses en  $\text{SiO}_2$  de façon à les débarrasser de l'acide, et on les soumet à un séchage.

5 La teneur en ions métalliques de transition se situe, après le processus de lessivage, à <10 ppm, la teneur en bore à <1 ppm.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la préparation de silicium utilisable pour des cellules solaires, par réduction de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) avec du carbone dans un arc électrique, le  $\text{SiO}_2$  étant produit du fait que le matériau de départ qui contient le  $\text{SiO}_2$  est d'abord amené, à l'aide de fondants appropriés, par fusion dans la phase gazeuse, que celle-ci est transformée ensuite en une structure de la forme de fibres et que la fibre obtenue est transformée par un procédé de séparation de phases par lessivage, en un corps vitreux poreux de  $\text{SiO}_2$ , caractérisé par le fait que

a) comme matériaux de départ, on utilise des matériaux inorganiques à teneur en  $\text{SiO}_2$  ou des substances de déchets à teneur en  $\text{SiO}_2$ ,

b) comme fondants, lors du passage dans la phase gazeuse (6), on utilise un mélange d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et des carbonates et/ou des oxydes d'éléments du groupe des métaux alcalins ou des métaux alcalino-terreux, et

c) on prépare un bain de fusion vitreux et homogène (6) à 1300 à 1500°C qui est transformé en une fibre de verre (11) et qui est soumise, sans traitement thermique, au procédé de séparation de phases par lessivage.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on utilise comme matériaux inorganiques de départ du quartz silicieux ( $\text{SiO}_2$ ) d'exploitation minière, ou des roches éruptives telles que les Feldspaths (K .  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ , Na .  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ), les basalts, les olivines (silicate avec du béryllium, du magnésium, du zinc, du fer, du magnanèse), ou leurs mélanges.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 ou suivant les revendications 1 et 2 prises dans leur ensemble, caractérisé par le fait que l'on utilise comme matériaux de départ des résidus quartzeux et/ou de verre, par exemple des débris de verre.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on utilise comme fondants, outre le  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , des oxydes ou des carbonates de

sodium, de potassium, de magnésium ou de calcium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on utilise comme fondants des minéraux contenant sous forme d'oxydes du sodium, du potassium, du calcium et/ou du magnésium, par exemple le dolomie ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ).

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du bain de verre en fusion (6) est réglée au maximum à 20 % en poids et la teneur en oxydes de métaux alcalins et/ou de base alcalino-terreuse est réglée au maximum à 35 % en poids.

10 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la transformation en la structure de fibres (11) est effectuée à l'aide d'une installation de l'étirage du verre.

15 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la transformation en la structure de fibres (11) est opérée au moyen du procédé par centrifugation.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la transformation en la structure de fibres (11) est opérée au moyen du procédé de soufflage par tuyère.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le diamètre de la fibre de verre (11) est réglé à 7 à 100  $\mu\text{m}$ .

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le procédé de séparation de phases par lessivage est réalisé dans un acide chlorhydrique 3n à 6n.

30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le processus de lessivage est réalisé dans un extracteur.

FIG 1

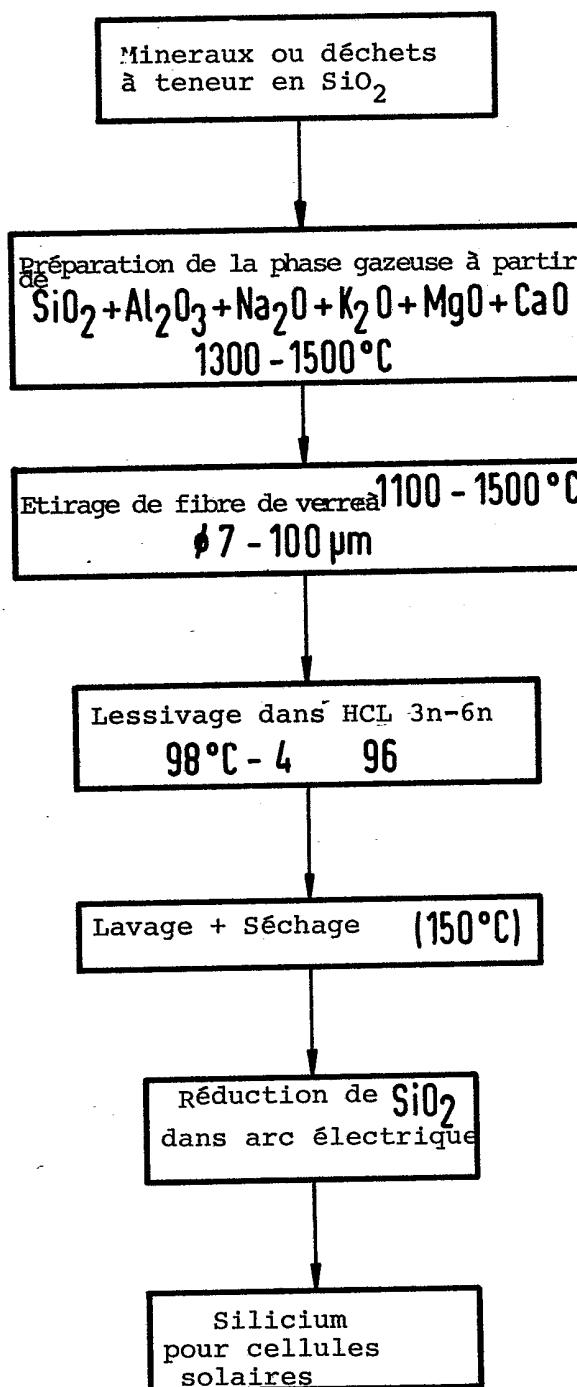


FIG 2

