

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
19 septembre 2024 (19.09.2024)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2024/189227 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C30B 11/14 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2024/057066

(22) Date de dépôt international :
15 mars 2024 (15.03.2024)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR2302408 15 mars 2023 (15.03.2023) FR

(71) Déposant : NOVACIUM [FR/FR] ; ROND POINT DE
L'ECHANGEUR, 69360 SOLAIZE (FR).

(72) Inventeurs : KRAIEM, Jed ; 45 avenue Paul Santy, 69008
LYON (FR). NICHIPORUK, Oleksiy ; 9 rue Pierre de
Ronsard, 69780 MIONS (FR). DEGOULANGE, Julien ;
108 avenue Georges Clémenceau, 69230 SAINT GENIS
LAVAL (FR).

(74) Mandataire : BE IP ; CABINET LTL SAS - CS 52132
56 boulevard Niels Bohr, 69603 VILLEURBANNE Cedex
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

(54) Title: METHOD USING A DIRECTIONAL SOLIDIFICATION FURNACE TO PRODUCE 3N OR HIGHER PURITY SILI-
CON SUITABLE FOR THE MANUFACTURE OF LI-ION BATTERY ANODES

(54) Titre : PROCEDE UTILSANT UN FOUR DE SOLIDIFICATION DIRECTIONNELLE POUR PRODUIRE DU SILICIUM DE
PURETE 3N OU SUPERIEURE ADAPTE A LA FABRICACION D'ANODE DE BATTERIE LI-ION

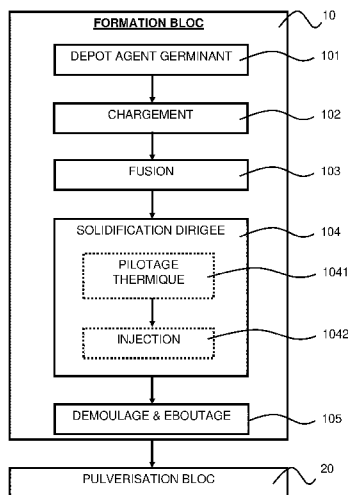


FIG.3

10 BLOCK FORMATION
101 DEPOSITION OF GERMINATION AGENT
102 LOADING
103 FUSION
104 DIRECTED SOLIDIFICATION
1041 THERMAL CONTROL
1042 INJECTION
105 MOULD RELEASE AND TRIMMING
20 BLOCK PULVERISATION

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing 3N or higher purity silicon usable for the manufacture of anodes of lithium-ion batteries, the method comprising a directed solidification step (104) in a directional solidification furnace in order to purify a metallurgical silicon feedstock of 2N purity.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication de silicium de pureté 3N ou supérieure utilisable pour la fabrication d'anodes de batteries lithium-ion, le procédé comprenant une étape de solidification (104) dirigée dans un four de solidification directionnelle afin de purifier une charge de silicium métallurgique de pureté 2N.

MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17(iv))*

Publiée:

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
- *en noir et blanc ; la demande internationale telle que déposée était en couleur ou en échelle de gris et est disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.*

**PROCEDE UTILSANT UN FOUR DE SOLIDIFICATION DIRECTIONNELLE POUR
PRODUIRE DU SILICIUM DE PURETE 3N OU SUPERIEURE ADAPTE
A LA FABRICATION D'ANODE DE BATTERIE LI-ION**

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne le domaine technique général de la production de matériau cristallin par solidification dirigée.

10 En particulier, la présente invention concerne le domaine technique des procédés de fabrication de silicium incluant une phase de formation d'un bloc de silicium réalisée dans un four de cristallisation incluant un creuset (également connu sous le nom de « *four de solidification directionnelle* »), la phase de formation d'un bloc comportant une étape de solidification directionnelle.

15 Le procédé décrit dans la suite permet de créer un bloc de silicium adapté à la formation d'une poudre de particules micrométriques de silicium de pureté 3N ou supérieure (4N, 5N, 6N, etc.). Une telle poudre est utilisable pour la fabrication d'anodes de batteries lithium-ion.

20

Pour mémoire :

- le silicium de qualité métallurgique (ou « *MG-Si* » sigle de l'expression anglo-saxonne "*Metallurgical Grade Silicon*") présente une pureté de 99% (ou « *2N* » pour le nombre total de « *9* »),
- 25 - le silicium de qualité solaire (ou « *SoG-Si* » sigle de l'expression anglo-saxonne "*Solar Grade Silicon*") présente une pureté comprise entre 99,999 9 % (6N) et 99,999 999 999 (11N),
- le silicium de qualité électronique (ou « *EG-Si* » sigle de l'expression anglo-saxonne "*Electronic Grade Silicon*") présente une pureté comprise entre 99,999
- 30 999 999 9% (12N) et 99,999 999 999 99 (13N).

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

1. Utilisation du silicium dans les batteries lithium-ion

5 Les batteries lithium-ion ont connu un énorme succès commercial, en particulier dans les domaines des véhicules électriques et de l'électronique portable.

Le fonctionnement d'une telle batterie est basé sur l'échange réversible d'un ion lithium entre :

- 10 - une électrode positive, la cathode, et
- une électrode négative, l'anode.

De nos jours, la technologie des batteries lithium-ion repose largement sur l'utilisation d'anodes à base de graphite. Il s'avère néanmoins qu'une anode utilisant un matériau à
15 base de graphite présente une limite théorique de 372 mAh/g de capacité énergétique spécifique, ce qui limite le potentiel d'une augmentation future de la capacité spécifique.

Pour remédier à cet inconvénient, plusieurs travaux de recherche se sont tournés vers l'utilisation de poudre de silicium (Si) comme matériau potentiel d'anode pour les batteries
20 lithium-ion. En effet, le silicium intercale et dés-intercale réversiblement les ions lithium par une réaction entre le silicium et le lithium, $4\text{Si} + 15\text{Li} \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Si}_4$, correspondant à une capacité théorique de 3576 mAh/g (capacité 10 fois supérieure à celle des anodes utilisant un matériau à base de graphite).

25 Cependant, le silicium ne peut pas être utilisé directement pour la réalisation d'anodes de batteries lithium-ion. En effet, les anodes composées exclusivement de silicium ne sont pas stables en cyclage à cause de l'expansion volumique élevée du silicium : durant les phases de lithiation et de dé-lithiation, les particules de silicium subissent une variation de volume de l'ordre de 300%, ce qui induit de très fortes contraintes mécaniques
30 provoquant une pulvérisation des anodes composées exclusivement de silicium.

Pour améliorer la performance du silicium en cyclage, il a déjà été proposé de réaliser les anodes de batteries lithium-ion à partir de silicium (Si) enrobé dans de l'oxyde non stœchiométrique de silicium (SiO_x), le SiO_x permettant de contraindre le Si pour limiter sa déformation.

5

Un tel compromis permet de limiter les risques de détérioration des anodes, au dépend de la perte d'une partie de la capacité du silicium.

2. Procédé d'obtention de particules de silicium

10

Pour être adapté à la fabrication d'anodes de batteries lithium-ion, le silicium :

- doit présenter une pureté supérieure ou égale à 3N (ci-après dénommée « 3N+ »),
et
- doit être réduit à l'état de poudre de particules d'échelle micrométrique (c'est-à-dire
15 que la plus grande dimension de chaque particule est inférieure à 50 microns,
notamment comprise entre 0.5 et 20 μm , préférentiellement sensiblement égale à
5 μm).

20

La technique conventionnelle pour produire une poudre de particules micrométriques de silicium de pureté 3N+ consiste à mettre en œuvre des traitements acides sur du silicium de qualité métallurgique de pureté 2N.

Notamment, un exemple de procédé pour la production d'une poudre de silicium de pureté 3N+ comprend les étapes suivantes :

25

- production de silicium liquide par carbo-réduction à partir de quartz et de réducteurs à base de carbone (charbon de bois, houille, coke de pétrole) dans un four à arc,
- ajout de calcium et/ou de magnésium (entre 1 et 5% en poids) au silicium liquide,
- solidification très rapide et contrôlée de l'alliage SiCa ou SiMg pour obtenir un
30 lingot,

- concassage et broyage du lingot pour obtenir une poudre de particules de silicium de pureté 2N et de dimensions comprises entre 30 μm et 500 μm ,
- attaque acide de la poudre de particules de silicium de pureté 2N à partir d'un (ou plusieurs) acide(s) – tel(s) que de l'acide fluorhydrique (HF), de l'acide chlorhydrique (HCl), de l'acide sulfurique (H_2SO_4), de l'acide nitrique (HNO_3) – pour dissoudre les impuretés présentes à la surface des particules de la poudre et obtenir une poudre de particules de silicium de pureté 3N+.

Des inconvénients d'un tel procédé concernant son coût élevé, ainsi que son empreinte environnementale défavorable du fait de l'utilisation d'acide(s) toxique(s). En effet, sa mise en œuvre nécessite des installations adaptées spécifiques. Par ailleurs, le traitement des gaz et effluents produits lors de la soumission des granulés à une attaque acide est coûteux en raison des règles environnementales.

Un autre inconvénient d'un tel procédé est que la poudre de particules de silicium de pureté 3N+ obtenue présente une faible densité de joints de grains. Or, récemment il a été montré que les joints de grains sont favorables à la tenue aux cyclages des anodes en Silicium (cf. Sarkar et al., « *Micro-macroscopic modeling of a lithium ion battery by considering grain boundaries of active materials* », *Electrochimica Acta* 393 (2021)). Cette faible densité de joints de grains est notamment due au fait que le broyage se produit principalement au niveau des joints de grains, de sorte que l'attaque acide de la poudre de particules de silicium de pureté 2N entraîne aussi une suppression des joints de grains.

3. Objectif de la présente invention

Un but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de silicium de qualité 3N+ permettant de remédier à au moins l'un des inconvénients précités.

En particulier, un but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication de silicium de qualité 3N+ qui soit :

- peu coûteux, et

- dont l'impact environnemental est limité.

Un tel procédé comprend une phase de formation d'un bloc de silicium par solidification directionnelle à partir duquel il est possible d'obtenir une poudre de particules micrométriques de silicium incluant une forte densité de joints de grains.

Cette poudre est notamment utilisable dans la fabrication d'anodes de batteries lithium-ion. Par ailleurs, pour la fabrication d'anodes de batteries lithium-ion, la poudre obtenue à partir du procédé selon l'invention présente de meilleures caractéristiques que la poudre de particules de silicium de pureté 3N+ obtenue par les techniques conventionnelles mettant en œuvre une étape d'attaque acide.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication de silicium de pureté 3N ou supérieure, le procédé comprenant une phase de formation d'un bloc de silicium par solidification directionnelle dans un four de solidification directionnelle incluant un creuset, **remarquable en ce que** ladite phase de formation comprend :

- une étape de dépôt d'un agent germinant pour tapisser un fond du creuset, ledit agent germinant incluant un nombre de centres de germination par centimètre carré supérieur ou égal à 1.000, et
- une étape de solidification dirigée d'une charge de silicium pour former un lingot de silicium, et
- une étape d'éboutage du lingot pour former le bloc de silicium de pureté 3N ou supérieure.

Ainsi, le procédé selon l'invention propose l'utilisation d'un four de solidification directionnelle pour la fabrication de silicium de pureté 3N+ utilisable pour la fabrication d'anodes de batteries Li-ion.

Un tel four de solidification directionnelle est habituellement utilisé pour la fabrication de blocs de silicium de qualité fortement supérieure. En particulier, un four de solidification directionnelle est utilisé pour la fabrication de blocs quasi monocristallin (également appelé silicium mono-like) présentant une pureté supérieure ou égale à 99,999 9 % (ou « 6N » pour le nombre total de « 9 »), ou de blocs multicristallin haute performance avec une germination optimisée.

L'utilisation d'un four de solidification directionnelle pour la formation d'un bloc de silicium de qualité inférieure à 6N va donc à l'encontre des enseignements fournis à l'homme du métier dans la littérature.

Par ailleurs, les inventeurs proposent d'utiliser un agent germinant présentant au moins 1000 centres de germination au centimètre carré afin de favoriser la formation de joints de grains dans le bloc de silicium obtenu par solidification dirigé lors de la phase de formation de celui-ci. L'emploi d'un agent germinant qui génère une densité de joints de grains aussi grande va également à l'encontre des enseignements fournis par la littérature à l'homme du métier.

Les inventeurs ont en effet découvert que l'augmentation du nombre de joints de grains dans le bloc de silicium obtenu par solidification dirigé permet :

- de faciliter sa pulvérisation pour obtenir une poudre de particules micrométriques de silicium de pureté 3N+, et
- d'obtenir une densité importante de joints de grains dans la poudre de particules micrométriques de silicium de pureté 3N+ (i.e. supérieure à la densité de joint de grain des poudres de particules de silicium de pureté 3N obtenue par les techniques conventionnelles mettant en œuvre une étape d'attaque acide).

Il est ainsi possible de s'affranchir de la mise en œuvre d'une étape d'attaque acide mise en œuvre dans les procédés conventionnels pour d'une part dissoudre les impuretés, et d'autre part former des particules de taille micrométrique.

Des aspects préférés mais non limitatifs du procédé selon l'invention sont les suivants :

- l'agent germinant peut comprendre un milieu fluide à base de nitrure incluant des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns, et préférentiellement entre 1 et 100 microns, l'étape de dépôt comprenant les sous-étapes suivantes :
 - 5 ○ application du milieu fluide sur le fond et les parois latérales du creuset, le milieu étant appliqué en une quantité suffisante pour procurer, au séchage, un film à la surface duquel des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns s'étendent en saillie,
 - exposition du creuset traité selon la sous-étape précédente, à un traitement
10 thermique sous atmosphère oxydante et dans des conditions suffisantes pour provoquer la formation d'une couche de silice et une couche de nitrure de silicium oxydée $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en surface des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns ;
- la concentration en particules dans le milieu fluide peut être comprise entre 20 et 60%
15 en poids du milieu fluide ;
- l'agent germinant peut comprendre une poudre composée de particules de taille comprise entre 1 et 200 microns, et préférentiellement entre 1 et 100 microns, l'étape de dépôt comprenant une sous-étape consistant à disposer la poudre au fond du creuset pour obtenir une couche de particules d'épaisseur comprise entre 1 et 10
20 millimètres ;
- les particules de taille comprise entre 1 et 200 microns peuvent être choisies parmi :
 - des particules à base de silicium telles que des particules de SiC , des particules de SiO , des particules de SiO_2 , des particules de Si_3N_4 ,
 - des particules d'alumine Al_2O_3 ,
 - 25 ○ des particules de céramique ;
- l'agent germinant peut comprendre au moins une plaque de silicium obtenue par frittage d'une poudre micrométrique avec un composé ayant une température de fusion supérieure ou égale à la température de fusion du silicium, l'étape de dépôt comprenant une sous-étape consistant à disposer ladite et au moins une plaque au
30 fond du creuset ;

- l'étape de solidification dirigée peut comprendre une sous-étape d'injection, en surface de la charge de silicium à l'état liquide, d'un gaz incluant un composé à base de carbone, tel que du dioxyde de carbone CO₂ ;
- avantageusement, durant la sous-étape d'injection :
 - 5 ○ le gaz peut être injecté à un débit compris entre 0.01 et 1.5L/min, préférentiellement de l'ordre de 1 L/min, et
 - la concentration du gaz en composé à base de carbone peut être de 100% ;
- l'étape de solidification dirigée peut également comprendre une autre sous-étape d'injection d'un gaz incluant un composé à base d'argon ;
- 10 - avantageusement, durant l'autre sous-étape d'injection :
 - le gaz peut être injecté à un débit compris entre 0.5 et 150 L/min, et
 - la concentration du gaz en composé à base de carbone peut être comprise entre 1% et 20% ;
- l'étape de solidification dirigée peut comprendre une sous-étape consistant à établir
15 un gradient thermique entre le fond du creuset et une ouverture supérieure du creuset opposée au fond, le gradient thermique étant compris entre 10°C/cm et 50°C/cm, préférentiellement entre 10°C/cm et 20°C/cm, et encore plus préférentiellement sensiblement égal à 15°C/cm ;
- la phase de formation d'un bloc peut également comprendre une étape de
20 refroidissement du lingot à une vitesse comprise entre 100°C/h et 400°C/h, préférentiellement comprise entre 200°C/h à 300°C/h ;
- le procédé peut également comprendre une phase de pulvérisation du bloc de silicium pour obtenir une poudre de silicium ;
- la phase de pulvérisation peut comprendre une étape de concassage du bloc de
25 silicium en morceaux de plus grandes dimensions inférieures à 3mm, et une étape de broyage mécanique, tel qu'un broyage en lit fluidisé pour réduire la taille des particules de silicium à des tailles micrométriques et submicroniques.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres avantages et caractéristiques du procédé selon l'invention ressortiront mieux de la description qui va suivre de plusieurs variantes d'exécution, données à titre d'exemples non limitatifs, à partir des dessins annexés sur lesquels :

- 5 - La figure 1 est une représentation schématique de phase d'un procédé de fabrication de silicium selon l'invention,
- La figure 2 est une représentation schématique d'un exemple de four de solidification directionnelle utilisé durant la mise en œuvre du procédé de fabrication de silicium,
- La figure 3 est une représentation schématique détaillée du procédé de fabrication de silicium selon l'invention,
- 10 - La figure 4 est une représentation schématique illustrant un front de séparation entre une phase liquide et une phase solide.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- 15 On va maintenant décrire différents exemples de réalisation de l'invention en référence aux figures. Dans ces différentes figures, les éléments équivalents sont désignés par la même référence numérique.

1. Généralités

20

En référence à la figure 1, le procédé de fabrication de silicium comprend une phase de formation 10 d'un bloc de silicium de pureté 3N+ à partir d'une charge de silicium de pureté 2N, et éventuellement une phase de pulvérisation 20 dudit bloc de silicium de pureté 3N+.

25

Dans la suite du texte, on entend par :

- « *lingot de silicium* », un morceau de silicium de pureté 2N à l'état solide obtenu par solidification directionnelle d'une charge de silicium de pureté 2N à l'état liquide, et par
- « *bloc de silicium* », un morceau de silicium de pureté 3N+ à l'état solide obtenu après
- 30 éboutage d'une partie supérieure d'un « *lingot de silicium* » de pureté 2N à l'état solide.

Ce procédé permet :

- d'une part de purifier la charge de silicium (obtention d'un bloc de silicium de pureté 3N+ en sortie du procédé), et
- d'autre part d'améliorer les caractéristiques du bloc de silicium de pureté 3N+ obtenu pour le rendre compatible avec une utilisation dans la production d'anodes de batteries Li-ion.

Avantageusement, la phase de formation 10 du bloc de silicium de pureté 3N+ est mise en œuvre dans un four de solidification directionnelle qui va maintenant être présenté plus en détails.

2. Four de solidification directionnelle

Le four de solidification directionnelle peut être de tout type connu de l'homme du métier.

Comme représenté à la figure 2, un tel four de solidification directionnelle comprend :

- un creuset 1 disposé dans
- des plaques de graphite qui entourent le creuset pour limiter la déformation de ce dernier
- une structure thermiquement isolante 2 contenant le creuset 1,
- un système de chauffage 3, et
- un système de refroidissement 4.

2.1. Creuset

Le creuset 1 comprend un fond 11 et une (ou plusieurs) paroi(s) latérale(s) 12 définissant une ouverture supérieure du creuset 1.

Pour l'industrie solaire, les creusets habituellement utilisés pour la fabrication de lingots de silicium sont réalisés en silice vitreuse (ou « *fused silica* » en anglais) afin de limiter la contamination apportée au silicium par le creuset lors de la solidification du silicium. De

tels creusets présentent l'inconvénient de se fissurer lors du refroidissement du silicium, ce qui ne permet pas leur réutilisation.

Au contraire, dans le cadre de la présente invention, le creuset 1 peut optionnellement être composé de plaques amovibles réalisées en graphite pour permettre une réutilisation du creuset une fois le bloc de silicium formé. En effet la contamination en carbone du silicium par le creuset n'est pas critique pour les applications visées, à savoir la fabrication de silicium (de pureté 3N+) utilisable dans la production d'anodes de batteries Li-ion.

- Optionnellement, le creuset 1 peut comprendre un couvercle (non représenté) – par exemple réalisé en graphite – destiné à coiffer l'ouverture supérieure. Ceci permet :
- de favoriser la formation de monoxyde de carbone (CO) dans un volume du creuset 1 situé au-dessus de la charge de silicium initiale de pureté 2N, et
 - de confiner ce monoxyde de carbone pour favoriser la dissolution de carbone dans la charge de silicium à l'état liquide et ainsi augmenter la quantité de carbone contenu dans la charge de silicium à l'état liquide.

2.2. Structure thermiquement isolante

- La structure thermiquement isolante 2 permet de réduire les pertes thermiques lors de la phase de formation du bloc de silicium.

La structure thermiquement isolante 2 est de type connu par l'homme du métier et ne sera pas décrite plus en détails dans la suite. Elle peut par exemple être composée de plaques de feutres de graphite épais disposées autour du creuset 1.

2.3. Système de chauffage

Le système de chauffage 3 peut être de type résistif ou de type inductif.

Dans le mode de réalisation illustré à la figure 2, le système de chauffage 3 comprend une (ou plusieurs) résistance(s) en graphite disposée(s) dans une partie supérieure de la structure thermiquement isolante 2.

- 5 Dans certaines variantes de réalisation, le système de chauffage 3 peut également comprendre une (ou plusieurs) résistance(s) en graphite disposée(s) au niveau des parois latérales du creuset 1. Ceci permet un meilleur contrôle de la température à l'intérieur du creuset 1 sur toute sa hauteur.
- 10 Le système de chauffage peut également comprendre une (ou plusieurs) résistance(s) en graphite disposée(s) dans une partie inférieure de la structure thermiquement isolante 2, notamment sous le fond 11 du creuset 1. Dans ce cas, la (ou les) résistance(s) chauffante(s) située(s) au-dessus du creuset 1 est (sont) configurée(s) pour générer une chaleur supérieure à la (ou les) résistance chauffante(s) située(s) en-dessous du creuset
- 15 1 afin de créer un gradient de température verticale dans le creuset 1, comme il sera décrit plus en détails dans la suite.

2.4. Système de refroidissement

- 20 Le four de solidification directionnelle comprend de plus un système de refroidissement 4 disposé dans une partie inférieure du boîtier thermiquement isolant 2.

Ce système de refroidissement 4 est par exemple composé d'un (ou plusieurs) échangeur(s) thermique(s) dans lequel (lesquels) circule(nt) un fluide caloporteur. Ce (ou

25 Ces) échangeur(s) thermique(s) peut (peuvent) être monté(s) sous le fond 11 du creuset 1.

L'intégration d'un système de refroidissement 4 permet d'extraire la chaleur et de contrôler précisément la température dans le creuset 1 afin de contrôler le gradient de température

30 verticale entre le fond 11 du creuset 1 et son ouverture supérieure.

3. Présentation du procédé selon l'invention

Comme indiqué précédemment, le procédé de fabrication de silicium de pureté 3N+ comprend :

- une phase de formation 10 d'un bloc de silicium, et éventuellement
- 5 - une phase de concassage et de pulvérisation 20 du bloc de silicium.

3.1. Phase de formation d'un bloc de silicium

La phase de formation 10 d'un bloc de silicium permet de :

- 10 - générer des défauts cristallins (joints de grains, dislocations) dans le silicium une fois celui-ci solidifié, et de
 - ségréger les impuretés contenues dans le silicium de qualité métallurgique utilisé en entrée du procédé afin de le purifier.
- 15 Pour permettre la génération de défauts cristallins, la phase de formation 10 comprend une étape de dépôt 101 dans le creuset 1, d'un agent germinant incluant un nombre de centres de germination par centimètre carré supérieur ou égal à 1000.

On entend, dans la cadre de la présente invention, par « *centre de germination* », une
20 particule (appelés « *nuclei* ») à la surface de laquelle une charge de silicium en fusion se cristallise lors de son passage de l'état liquide à l'état solide pour former un grain ayant une orientation cristalline donnée. Au cours d'une solidification, un centre de germination est un point (ou une région) au sein d'un matériau où le processus de cristallisation commence (début de changement de phase liquide – solide). Chaque centre de
25 germination peut être généré par des impuretés, des défauts de surface, des perturbations locales de la température ou par des germes ajoutés intentionnellement. La germination est dite « *homogène* » lorsque les centres de germination sont constitués en silicium, et « *hétérogène* » lorsque les centres de germination sont de nature chimique différente.

Pour permettre la ségrégation des impuretés, la phase de formation 10 comprend une étape de solidification directionnelle 104 d'une charge de silicium pour former un lingot de silicium de pureté 2N.

- 5 On entend, dans le cadre de la présente invention, par « *solidification directionnelle* », la maîtrise de la germination et de la croissance de cristaux solides, dans le silicium en fusion lors de son passage de l'état liquide à l'état solide.

3.1.1. Etape de dépôt d'un agent germinant

10

L'étape de dépôt 101 d'un agent germinant permet de générer une densité maximale de défauts cristallins – notamment de joints de grains – dans le lingot de silicium une fois celui-ci solidifié.

- 15 A cet effet, l'agent germinant choisi pour tapisser le fond 11 et la (ou les) paroi(s) latérale(s) du creuset 1 comprend un nombre de centres de germination par centimètre carré supérieur ou égal à 1000.

20 En fonction de la nature de l'agent germinant, différentes techniques de dépôt peuvent être mises en œuvre dans le cadre de la présente invention.

3.1.1.1. Première solution pour le dépôt de l'agent germinant

25 Dans une première variante de la présente invention, l'agent germinant peut consister en un milieu fluide à base de nitrure incluant des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns.

Dans ce cas, une première solution pour le dépôt 101 de l'agent germinant peut comprendre les sous-étapes suivantes :

- 30 - appliquer le milieu fluide sur le fond et la (ou les) paroi(s) latérale(s) du creuset 1, puis à

- sécher le milieu fluide incluant les particules de taille comprise entre 1 et 200 microns.

Avantageusement, le milieu fluide est appliqué en une quantité suffisante pour procurer, au séchage, une couche formée au moins des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns, préférentiellement entre 1 et 100 μm .

La sous-étape de séchage peut consister en un traitement thermique sous atmosphère oxydante (et dans des conditions suffisantes) pour provoquer la formation d'une couche de silice et d'une couche de nitrure de silicium oxydée $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en surface des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns. Ceci permet de faciliter le démoulage du lingot de silicium de pureté 2N obtenu après solidification du silicium à l'état liquide.

La concentration en particules dans le milieu fluide peut être comprise entre 20 et 60% en poids du milieu fluide afin de disposer d'un nombre suffisant de centres de germination tout en garantissant l'adhésion de ceux-ci sur le fond et la (ou les) paroi(s) latérale(s) du creuset 1.

Dans certains modes de réalisation, les particules contenues dans le milieu fluide peuvent être des particules de Silicium ou à base de silicium telles que des particules de SiC , des particules de SiO , des particules de SiO_2 , des particules de Si_3N_4 . Ces particules à base de silicium peuvent être issues soit :

- de déchets de sciage de l'industrie solaire (« kerfs »).
- du broyage de silicium métallurgique pour l'obtention de particules de 50 μm par exemple.

Dans d'autres modes de réalisation, les particules peuvent être des particules d'alumine Al_2O_3 , ou des particules de céramique. Dans tous les cas, les particules choisies sont des particules permettant une germination, à leur surface, du silicium à l'état liquide.

3.1.1.2. Deuxième solution pour le dépôt de l'agent germinant

Dans une deuxième variante de la présente invention, l'agent germinant peut consister en une poudre de particules de taille comprise entre 1 et 200 microns, et préférentiellement comprise entre 1 et 100 microns. Ces particules peuvent être du même type que les particules décrites ci-dessus (particules à base de silicium ou d'alumine ou de céramique).

Dans ce cas, une deuxième solution pour le dépôt 101 de l'agent germinant peut consister à disposer (par pulvérisation, saupoudrage, etc.) la poudre sur le fond 11 du creuset 1 pour obtenir une couche de particules d'épaisseur comprise entre 1 et 10 millimètres. Une telle épaisseur permet de garantir la présence de centres de germination entre le creuset et le silicium liquide.

3.1.1.3. Troisième solution pour le dépôt de l'agent germinant

Enfin, l'agent germinant peut consister en une (ou plusieurs) plaque(s) de silicium aggloméré obtenue par exemple par frittage (ou toute autre technique connue de l'homme du métier) d'une poudre micrométrique (de 1 à 20 μ m) avec un composé ayant une température de fusion supérieure ou égale à la température de fusion du silicium. La plaque de Silicium aura une porosité ouverte élevée d'où la présence d'une quantité importante de centre de germination.

Dans ce cas, une troisième solution pour le dépôt 101 de l'agent germinant peut consister à placer la (ou les) plaque(s) sur le fond 11 (et optionnellement sur la (ou les) paroi(s) latérale(s) 12) du creuset 1.

Lorsque l'agent germinant consiste en une plaque unique, celle-ci est déposée au fond du creuset. Lorsque l'agent germinant comprend plusieurs plaques sont disposées côte-à-côte pour tapisser le fond 11 (et optionnellement sur la (ou les) paroi(s) latérale(s) 12) du creuset 1 en limitant les espaces entre deux plaques adjacentes.

Une fois l'agent germinant déposé, et préalablement à la mise en œuvre de l'étape de solidification directionnelle, le procédé comprend différentes étapes conventionnelles connues de l'homme du métier.

5 3.1.2. Etape de chargement du creuset

Notamment, le procédé comprend une étape de chargement 102 du creuset 1 (par exemple manuellement) avec le silicium de pureté 2N (qualité métallurgique).

10 La charge de silicium métallurgique de pureté 2N peut être disposée sous forme solide dans le creuset 1. Notamment, l'étape de chargement 102 peut consister à déposer des morceaux ou des granulés de silicium de pureté 2N à l'état solide.

15 L'utilisation d'une charge de silicium de qualité métallurgique (pureté 2N) en entrée du procédé permet de réduire le coût de fabrication du silicium de pureté 3N+.

La composition de cette charge de silicium de qualité métallurgique peut être telle que :

- la concentration en fer de la charge de silicium est inférieure à 0.2% ($[Fe] < 0.2\%$),
- la concentration en aluminium de la charge de silicium est inférieure à 0.2%
20 ($[Al] < 0.2\%$), et
- la concentration en calcium de la charge de silicium est inférieure à 0.2%
25 ($[Ca] < 0.02\%$).

Eventuellement cette charge de silicium peut présenter une teneur en Fer inférieure à
25 2000 parties par million en poids (ou « *ppmw* », sigle de l'expression anglo-saxonne « *part per million weight* »).

Une fois le creuset rempli avec la charge de silicium métallurgique, une étape de fusion 103 de la charge de silicium métallurgique est mise en œuvre.

30

3.1.3. Etape de fusion

L'étape de fusion 103 permet de faire passer la charge de silicium de l'état solide à l'état liquide.

- 5 Pour permettre la fusion de la charge de silicium métallurgique, la température à l'intérieur du creuset 1 est augmentée au-delà de la température de fusion du silicium (1410°C).

Plus précisément, le système de chauffage 3 est activé pour augmenter la température de la charge de silicium métallurgique à partir de l'ouverture supérieure (et éventuellement
10 à partir du fond 11) du creuset 1.

La température monte suivant une rampe de température jusqu'à une température supérieure à 1450°C. Le temps de fusion est généralement supérieur à 10 heures (typiquement 13 à 20h) suivant la hauteur de la charge de silicium métallurgique à fondre.

15

Lorsque la charge de silicium métallurgique est complètement fondue (c'est-à-dire que la charge de silicium est à l'état liquide), l'étape de solidification directionnelle 104 peut être mise en œuvre.

20 **3.1.4. Etape de solidification directionnelle**

La solidification directionnelle peut présenter une structure colonnaire ou une structure équiaxe.

25 **3.1.4.1. Avantage**

L'étape de solidification directionnelle 104 permet de concentrer les impuretés de la charge de silicium métallurgique dans la partie supérieure du lingot de silicium en le solidifiant le plus rapidement possible.

30

Cette accumulation des impuretés dans la partie supérieure du lingot de silicium est obtenue par ségrégation.

La ségrégation est un phénomène physique se produisant lors de la solidification d'un matériau. Durant la solidification de la charge de silicium fondue, les impuretés sont rejetées dans la phase liquide 52.

En effet la distribution des impuretés suit la loi de Scheil :

$$C_S = kC_o(1 - f_S)^{k-1}.$$

10 Avec $k = C_S/C_L$ le coefficient de ségrégation spécifique à l'impureté dans le Silicium. Ce coefficient de ségrégation spécifique est connu par l'homme du métier et ne sera pas décrit plus en détails dans la suite.

Ainsi, durant la solidification dirigée du silicium, les impuretés contenues dans le silicium de pureté 2N restent préférentiellement dans la phase liquide 52. Ceci permet d'obtenir un bloc de silicium solide 53 de pureté supérieure (3N+) après éboutage de la partie supérieure du lingot de silicium.

Plus la fraction solide 53 augmente, et plus la concentration en impuretés dans la phase liquide 52 est importante.

Avantageusement, le phénomène de ségrégation peut être favorisée par un brassage efficace du bain de silicium à l'état liquide. Ce brassage peut être obtenu par convection. En variante, ce brassage peut être obtenu par induction, par exemple par l'application d'un champ magnétique alternatif, tournant, ou glissant. En variante encore, ce brassage peut être un brassage mécanique ou un brassage de gaz.

3.1.4.2. Principe

Pour induire la solidification directionnelle de la charge de silicium de pureté 2N à l'état liquide, une différence de température faible est appliquée entre l'ouverture supérieure et le fond 11 du creuset 1.

- 5 La température au niveau de l'ouverture supérieure du creuset 1 est supérieure à la température du fond 11 du creuset 1. Ceci induit la solidification du silicium depuis le fond 11 du creuset vers l'ouverture supérieure selon un front de solidification (interface solide/liquide) montant.
- 10 Notamment, les rampes de température appliquées sont telles que :
- la gamme de température T_{haute} (mesurée par un thermocouple positionné au niveau de l'ouverture supérieure) au-dessus du silicium à l'état liquide soit comprise :
 - o entre 1500°C, préférentiellement 1450°C au début de l'étape de solidification directionnelle, et
 - 15 o 1410°C à la fin de l'étape de solidification directionnelle, la température de fusion du silicium étant de 1410°C ;
 - la gamme de température T_{basse} (mesurée par un thermocouple positionné sous le fond 11 du creuset 1) au-dessous du silicium à l'état solide soit comprise entre 1300°C (au début de l'étape de solidification directionnelle) et 800°C (à la fin de l'étape de
 - 20 solidification directionnelle).

Avantageusement, la température à la surface du silicium à l'état liquide est maintenue supérieure (au minimum) de 10°C par rapport à la température du silicium au niveau du front de solidification montant. Ceci permet de limiter le gradient thermique en évitant

25 l'encapsulation de silicium à l'état liquide dans le lingot de silicium à l'état solide (i.e. emprisonnement de poches liquides de silicium dans le lingot de silicium solide).

En effet, l'encapsulation de silicium à l'état liquide induit un risque de fissuration du lingot.

Pour réduire les risques d'encapsulation, un gradient thermique est appliqué entre le fond 11 et l'ouverture supérieure du creuset 1 durant toute l'étape de solidification directionnelle.

- 5 Avantageusement, le gradient thermique est compris entre 10°C/cm et 50°C/cm, préférentiellement entre 10°C/cm et 20°C/cm, et encore plus préférentiellement sensiblement égal à 15°C/cm. L'application d'un gradient thermique compris entre 10°C/cm et 50°C/cm permet d'obtenir une structure équiaxe et d'augmenter les défauts cristallins et la quantité de précipité de SiC dans le lingot de silicium obtenu à l'issue de 10 l'étape de solidification directionnelle, ce qui améliore les propriétés du bloc de silicium obtenu après éboutage, notamment dans le cadre de la production d'anodes de batteries Li-ion.

Par ailleurs, l'application d'un gradient thermique compris entre 10°C/cm et 50°C/cm 15 couplé à un fort refroidissement (échangeur thermique) permet d'obtenir une vitesse de solidification comprise entre 2 et 6 cm/h (contrairement à un four de solidification directionnelle pour le solaire où la vitesse de solidification est comprise entre 1 et 1.5 cm/h) :

- ce qui favorise la formation de défauts cristallins (joints de grains et dislocations) dans 20 le lingot de silicium à l'état solide,
- tout en assurant une purification « acceptable » du bloc de silicium à l'état solide (purification d'un facteur 10 ou supérieure du bloc de silicium obtenu par solidification directionnelle par rapport à la charge de silicium métallurgique initialement introduite dans le creuset 1).

25

3.1.4.3. Sous-étapes optionnelles

Optionnellement, une sous-étape d'injection d'un gaz à base de carbone peut être mise en œuvre durant l'étape de solidification directionnelle. Ce gaz peut être du dioxyde de 30 carbone CO₂, et l'injection peut être réalisée en surface de la charge de silicium à l'état liquide. Cette injection peut par exemple être réalisée à un débit compris entre 0.01 et

1.5L/min, préférentiellement de l'ordre de 1 L/min pour une concentration en composé à base de carbone est de 100%.

L'injection d'un gaz à base de carbone permet de contaminer le silicium en carbone, ce qui induit la création de petits précipités de SiC générant des défauts de type « *grit* » (structure équiaxe : grains de petites tailles se trouvant sous forme d'amas dans le lingot de silicium) favorisant la formation de joints de grains et de dislocations dans le lingot de silicium obtenu à l'issue de l'étape de solidification directionnelle.

- 10 Une sous-étape d'injection d'un gaz incluant un composé à base d'argon (en complément ou en remplacement de la sous-étape d'injection de gaz à base de carbone) peut également être mise en œuvre durant l'étape de solidification directionnelle. Le gaz à base d'argon peut par exemple être injecté à un débit compris entre 0.5 et 10 L/min. Ce gaz à base d'argon peut en outre comprendre un composé à base de carbone dont la
- 15 concentration est comprise entre 1% et 20%.

A l'issue de l'étape de solidification directionnelle 104, un lingot de silicium à l'état solide est obtenu.

- 20 Avantageusement, une étape de refroidissement rapide du lingot de silicium peut être mise en œuvre pour maximiser la formation de dislocations dans le lingot solidifié du fait des fortes contraintes thermiques subies lors du refroidissement (plus le lingot est refroidi rapidement, plus le nombre de dislocations générées est important). Bien entendu on évite tout de même un refroidissement trop rapide qui conduirait à la fissuration du lingot
- 25 et/ou du creuset graphite. On visera donc un refroidissement du silicium solide entre 100°C/h et 400°C/h, préférentiellement entre 200 °C/h et 300°C/h. L'étape de recuit sera idéalement supprimée.

- Une étape de démoulage et d'éboutage du lingot de silicium est ensuite mise en œuvre
- 30 pour obtenir un bloc de silicium de pureté 3N+.

Lors de l'éboutage, la portion supérieure du lingot de silicium est découpée à une hauteur comprise entre 70 et 90% de la hauteur totale du bloc. Cette portion du lingot de silicium renferme en effet la majorité des impuretés (cette portion correspondant au dernier volume de silicium ayant été solidifié). Plus l'épaisseur de la couche de silicium éboutée est importante et plus le bloc de silicium restant (partie inférieure du lingot) est pur.

Le poids de la portion inférieure restante est compris entre 400kg et 2 000kg. Les concentrations de cette portion inférieure restante en impuretés sont :

- [Fe]< 100ppmw,
- 10 - [Al]<150ppmw,
- [Ca]<50ppmw,
- [Ni]<20ppmw,
- [Cu]<20ppmw,
- [O]< 1000ppmw,
- 15 - [N]<50 ppmw.

La portion inférieure restante ainsi obtenue peut-être pulvérisée lors de la phase de pulvérisation 20.

20 3.2. Phase de pulvérisation

La phase de pulvérisation 20 permet d'obtenir une poudre de particules micrométriques de silicium de pureté 3N+ pouvant être utilisée pour la production d'anodes de batteries Li-ion.

25

La phase de pulvérisation 20 comprend :

- une étape de concassage du bloc de silicium pour obtenir des granulés de silicium de pureté 3N+ et de dimensions inférieures à 3 mm, préférentiellement comprises entre 50 µm et 500 µm, et encore plus préférentiellement sensiblement égales à 50 µm,
- 30 - une étape de broyage mécanique, tel qu'un broyage en lit fluidisé pour réduire la taille des particules de silicium à des tailles micrométriques et submicroniques (comprises

entre 0.5 et 20 μm), par exemple à des tailles inférieures à 10 μm et préférentiellement inférieures à 5 μm .

Préalablement à la mise en œuvre de l'étape de concassage, la phase de pulvérisation peut optionnellement comprendre une étape de découpe en brique du bloc de silicium pour faciliter sa manipulation, et/ou une étape de pré-concassage pour réduire le bloc ou les briques de silicium en morceaux de tailles suffisamment petites (i.e. entre 3 mm et 500 mm) pour permettre leur introduction dans un concasseur en vue de la réalisation de l'étape de concassage.

L'étape de concassage est classiquement connue de l'homme du métier et ne sera pas décrite plus en détails dans la suite.

L'étape de broyage est également connue de l'homme du métier. En effet, la technique de broyage en lit fluidisée est notamment décrite dans le document WO 2012/014985.

Cette technique consiste à disposer les granulés de silicium de pureté 3N+ dans une chambre d'un broyeur en lit fluidisé. Un gaz sous pression (azote ou air) fourni par un compresseur (entre 7 et 30 bars) est injecté à grande vitesse dans la chambre par des buses à jet. La réduction de la taille est accomplie grâce aux collisions entre les particules par la transmission d'énergie.

Les particules broyées ainsi produites sont déplacées vers un dispositif de classification dans lequel un flux d'air ascendant circule. Les particules ayant une taille supérieure à une valeur seuil (par exemple 15 μm , 10 μm ou 5 μm dans le cas préférentiel) sont rejetées et les particules ayant une taille inférieure à 10 μm (préférentiellement inférieure à 5 μm) sont collectées.

3.2.1. Conclusions

Les principaux inconvénients des anodes de batterie Li-ion en silicium concernent :

- leur coût de fabrication, et
- leur tenue aux cyclages.

Le procédé décrit précédemment apporte une solution à ces deux problèmes.

5

Notamment, l'utilisation de silicium métallurgique de pureté 2N en entrée du procédé et sa purification par solidification directionnelle dans un four de solidification directionnelle permet de réduire le coût de production de silicium de qualité 3N+ utilisable pour la fabrication d'anodes de batteries lithium-ion.

10

Par ailleurs, l'application d'un agent germinant intégrant au moins 1000 centres de germination au centimètre carré permet de générer des joints de grains :

- facilitant la pulvérisation du bloc de silicium obtenu à l'issue de l'étape de solidification directionnelle, et
- 15 - augmentant la tenue au cyclage des anodes de batterie Li-ion en silicium.

Le lecteur aura compris que de nombreuses modifications peuvent être apportées à l'invention décrite précédemment sans sortir matériellement des nouveaux enseignements et des avantages décrits ici.

20

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de silicium de pureté 3N ou supérieure, le procédé comprenant une phase de formation (10) d'un bloc de silicium par solidification directionnelle dans un four de solidification directionnelle incluant un creuset,
- caractérisé en ce que** ladite phase de formation comprend :
- une étape de dépôt d'un agent germinant pour tapisser un fond du creuset, ledit agent germinant incluant un nombre de centres de germination par centimètre carré supérieur ou égal à 1.000, et
 - une étape de solidification dirigée d'une charge de silicium pour former un lingot de silicium, et
 - une étape d'éboutage du lingot pour former le bloc de silicium de pureté 3N ou supérieure.
2. Procédé selon la revendication 1, **dans lequel** l'agent germinant comprend un milieu fluide à base de nitrure incluant des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns, et préférentiellement entre 1 et 100 microns, l'étape de dépôt comprenant les sous-étapes suivantes :
- application du milieu fluide sur le fond et les parois latérales du creuset, le milieu étant appliqué en une quantité suffisante pour procurer, au séchage, un film à la surface duquel des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns s'étendent en saillie,
 - exposition du creuset traité selon la sous-étape précédente, à un traitement thermique sous atmosphère oxydante et dans des conditions suffisantes pour provoquer la formation d'une couche de silice et une couche de nitrure de silicium oxydée $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ en surface des particules de taille comprise entre 1 et 200 microns.
3. Procédé selon la revendication précédente, **dans lequel** la concentration en particules dans le milieu fluide est comprise entre 20 et 60% en poids du milieu fluide.

4. Procédé selon la revendication 1, **dans lequel** l'agent germinant comprend une poudre composée de particules de taille comprise entre 1 et 200 microns, et préférentiellement entre 1 et 100 microns, l'étape de dépôt comprenant une sous-étape consistant à disposer la poudre au fond du creuset pour obtenir une couche de particules d'épaisseur comprise entre 1 et 10 millimètres.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 4, **dans lequel** les particules de taille comprise entre 1 et 200 microns sont choisies parmi :
- des particules à base de silicium telles que des particules de SiC, des particules de SiO, des particules de SiO₂, des particules de Si₃N₄,
 - des particules d'alumine Al₂O₃,
 - des particules de céramique.
6. Procédé selon la revendication 1, **dans lequel** l'agent germinant comprend au moins une plaque de silicium obtenue par frittage d'une poudre micrométrique avec un composé ayant une température de fusion supérieure ou égale à la température de fusion du silicium, l'étape de dépôt comprenant une sous-étape consistant à disposer ladite et au moins une plaque au fond du creuset.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, **dans lequel** l'étape de solidification dirigée comprend une sous-étape d'injection, en surface de la charge de silicium à l'état liquide, d'un gaz incluant un composé à base de carbone, tel que du dioxyde de carbone CO₂.
8. Procédé selon la revendication 7, **dans lequel** durant la sous-étape d'injection :
- le gaz est injecté à un débit compris entre 0.01 et 1.5L/min, préférentiellement de l'ordre de 1 L/min, et
 - la concentration du gaz en composé à base de carbone est de 100%.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, **dans lequel** l'étape de solidification dirigée comprend en outre une autre sous-étape d'injection d'un gaz incluant un composé à base d'argon.

- 5 10. Procédé selon la revendication 9, **dans lequel** durant l'autre sous-étape d'injection :
- le gaz est injecté à un débit compris entre 0.5 et 150 L/min, et
 - la concentration du gaz en composé à base de carbone est comprise entre 1% et 20%.

- 10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **dans lequel** l'étape de solidification dirigée comprend une sous-étape consistant à établir un gradient thermique entre le fond du creuset et une ouverture supérieure du creuset opposée au fond, le gradient thermique étant compris entre 10°C/cm et 50°C/cm, préférentiellement entre 10°C/cm et 20°C/cm, et encore plus préférentiellement
- 15 sensiblement égal à 15°C/cm.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **dans lequel** la phase de formation d'un bloc comprend en outre une étape de refroidissement du lingot à une vitesse comprise entre 100°C/h et 400°C/h, préférentiellement comprise entre 200°C/h
- 20 à 300°C/h.

13. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, **lequel** comprend en outre une phase de pulvérisation (20) du bloc de silicium pour obtenir une poudre de silicium.

25

14. Procédé de fabrication selon la revendication 13, **dans lequel** la phase de pulvérisation comprend une étape de broyage mécanique, tel qu'un broyage en lit fluidisé pour réduire la taille des particules de silicium à des tailles micrométriques et submicroniques.

30

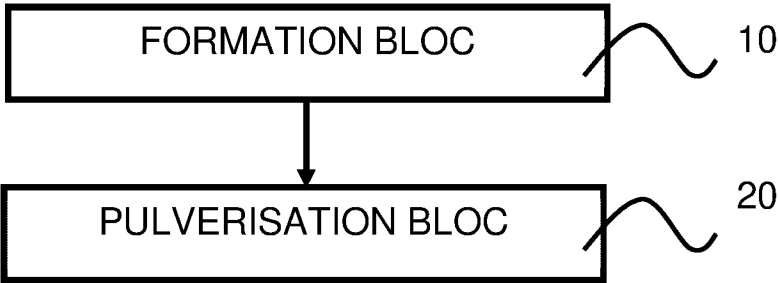


FIG.1

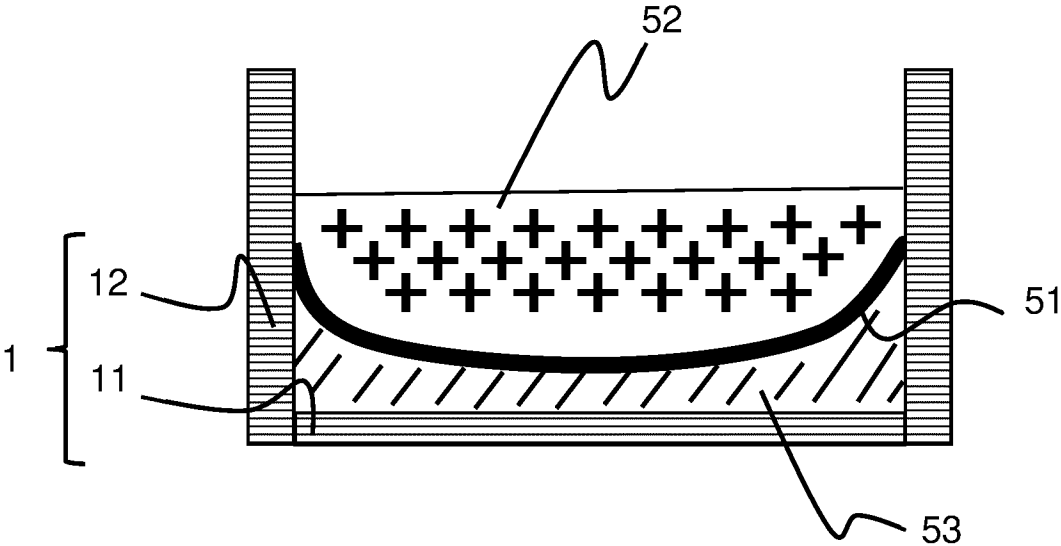


FIG.4

2/3

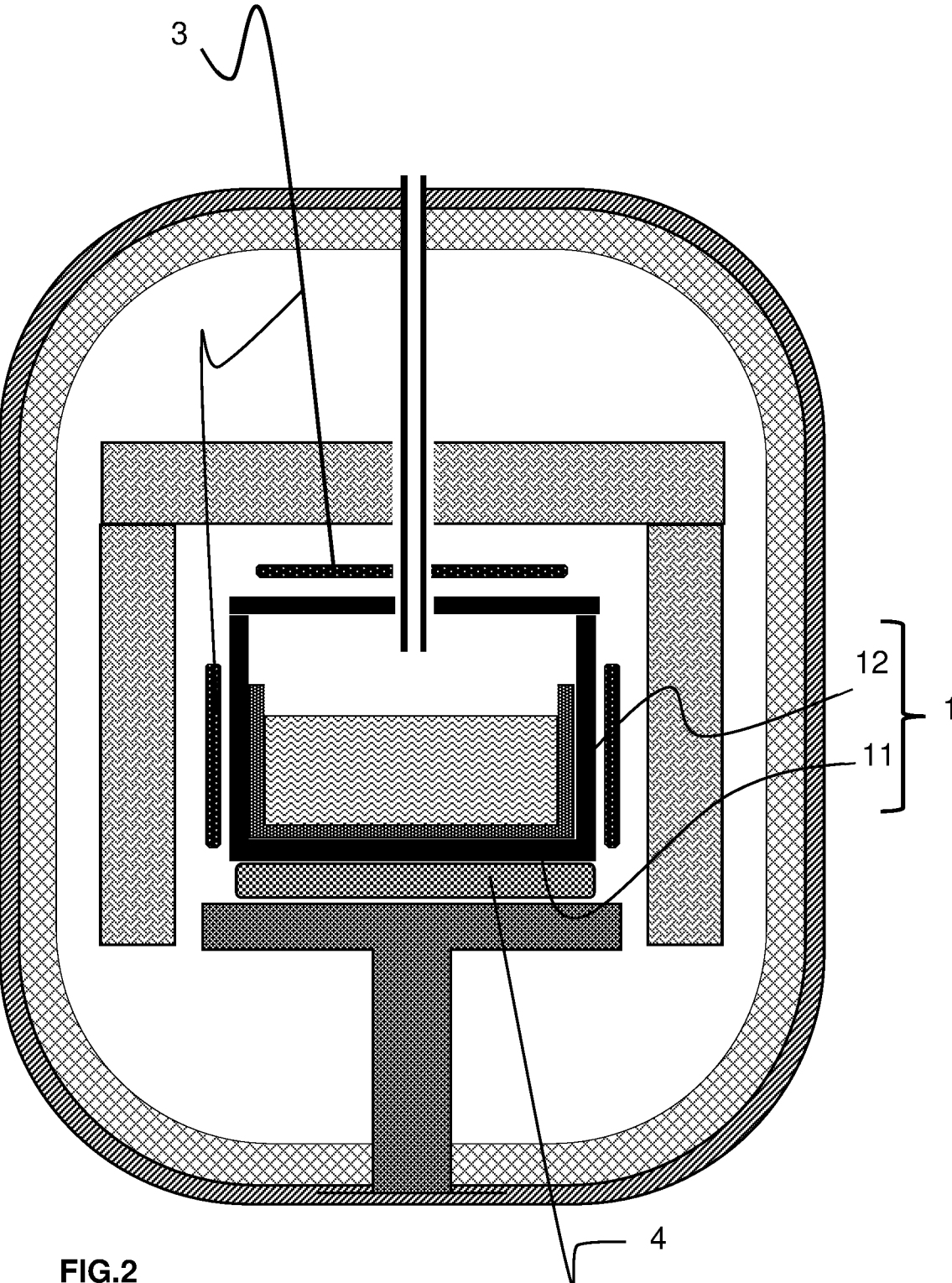
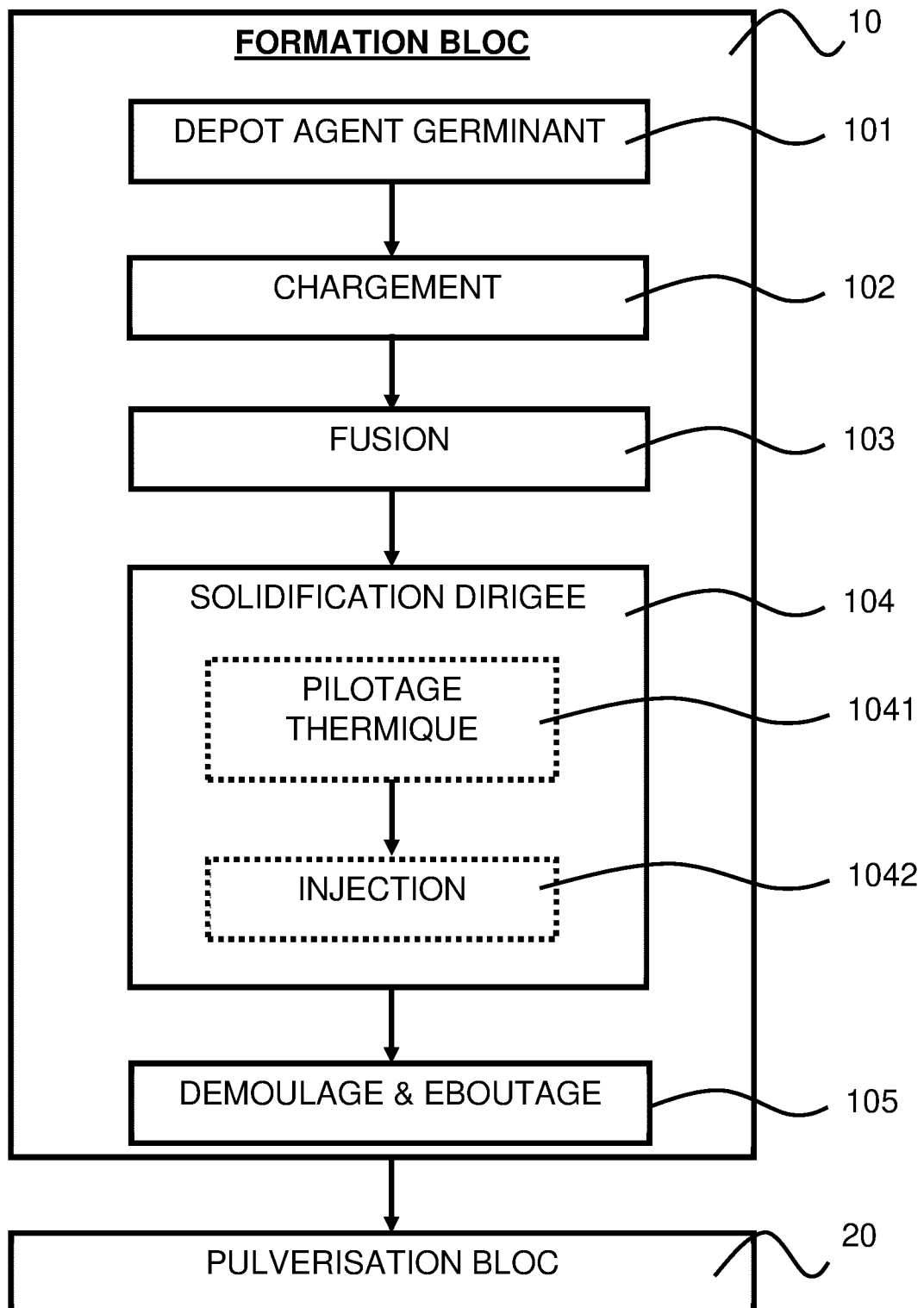


FIG.2

3/3

**FIG.3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/057066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C30B 11/14**(2006.01)i; **C30B 29/06**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108342774 B (JINKO SOLAR CO LTD; JINKO SOLAR HOLDING CO LTD) 24 July 2020 (2020-07-24) claim 1; figures 1-2	1-14
X	GB 2550415 A (REC SOLAR PTE LTD [SG]) 22 November 2017 (2017-11-22) page 13, line 14 - page 15, line 28; figure 1	1-6,11,12
X	CN 105063742 A (LI JIAN) 18 November 2015 (2015-11-18) figures 1-2; example 1	1,4,5
A	WO 2014056157 A1 (ZHEJIANG YUHUI SOLAR ENERGY SOURCE CO LTD [CN]) 17 April 2014 (2014-04-17) claims 1-3; figures 1-3	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2024

Date of mailing of the international search report

03 May 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Lavéant, Pierre

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/057066

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108342774	B	24 July 2020	NONE			
GB	2550415	A	22 November 2017	CN	109642341	A	16 April 2019
				EP	3458629	A1	27 March 2019
				GB	2550415	A	22 November 2017
				JP	7145763	B2	03 October 2022
				JP	2019520292	A	18 July 2019
				TW	201819694	A	01 June 2018
				US	2020010978	A1	09 January 2020
				WO	2017199132	A1	23 November 2017
CN	105063742	A	18 November 2015	NONE			
WO	2014056157	A1	17 April 2014	CN	104703914	A	10 June 2015
				KR	20150060962	A	03 June 2015
				WO	2014056157	A1	17 April 2014

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. C30B11/14 C30B29/06

ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C30B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, IBM-TDB, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 108 342 774 B (JINKO SOLAR CO LTD; JINKO SOLAR HOLDING CO LTD) 24 juillet 2020 (2020-07-24) revendication 1; figures 1-2 -----	1-14
X	GB 2 550 415 A (REC SOLAR PTE LTD [SG]) 22 novembre 2017 (2017-11-22) page 13, ligne 14 - page 15, ligne 28; figure 1 -----	1-6, 11, 12
X	CN 105 063 742 A (LI JIAN) 18 novembre 2015 (2015-11-18) figures 1-2; exemple 1 -----	1, 4, 5
A	WO 2014/056157 A1 (ZHEJIANG YUHUI SOLAR ENERGY SOURCE CO LTD [CN]) 17 avril 2014 (2014-04-17) revendications 1-3; figures 1-3 -----	1-14

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

 "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
 "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
 "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
 "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
 "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
 "X" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
 "Y" document particulièrement pertinent;; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 avril 2024

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/05/2024

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lavéant, Pierre

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/057066

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 108342774	B	24-07-2020	AUCUN	
GB 2550415	A	22-11-2017	CN 109642341 A	16-04-2019
			EP 3458629 A1	27-03-2019
			GB 2550415 A	22-11-2017
			JP 7145763 B2	03-10-2022
			JP 2019520292 A	18-07-2019
			TW 201819694 A	01-06-2018
			US 2020010978 A1	09-01-2020
			WO 2017199132 A1	23-11-2017
CN 105063742	A	18-11-2015	AUCUN	
WO 2014056157	A1	17-04-2014	CN 104703914 A	10-06-2015
			KR 20150060962 A	03-06-2015
			WO 2014056157 A1	17-04-2014