(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
20 février 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/014019 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C01B 33/037

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02602

(22) Date de dépôt international : 22 juillet 2002 (22.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/09788 23 juillet 2001 (23.07.2001) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **INVENSIL** [FR/FR]; 235, avenue Alsace Lorraine, F-73000 Chambéry (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BALUAIS, Gérard** [FR/FR]; 73 Av. du Mont Blanc, F-74190 Chedde (FR). **CARATINI, Yves** [FR/FR]; 73, Rue de la Centrale, F-74190 Chedde (FR). **DELANNOY, Yves** [FR/FR]; 180, rue Alphonse Daudet, F-38920 Crolles (FR). **TRASSY, Christian** [FR/FR]; 34, avenue la Bruyère, F-38100 Grenoble (FR).

(74) Mandataire : **MOUGEOT, Jean-Claude**; Pechiney, 217, Cours Lafayette, F-69451 Lyon 06 (FR).

(81) États désignés *(national)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(régional)* : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet*

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: HIGH PURITY METALLURGICAL SILICON AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) Titre : SILICIUM METALLURGIQUE DE HAUTE PURETE ET PROCEDE D'ELABORATION

(57) Abstract: The invention concerns a silicon designed in particular for making solar cells containing a total of impurities ranging between 100 and 400 ppm, a boron content ranging between 0.5 and 3 ppm, a phosphorus/boron content ratio ranging between 1 and 3, and a content of metal elements ranging between 30 and 300 ppm. The invention also concerns a method for making such a silicon from an oxygen- or chorine-refined metallurgical silicon containing at least 500 ppm of metal elements, and comprising: refusion under neutral atmosphere of the refined silicon, in an electric furnace equipped with a hot crucible; transferring the molten silicon, to provide a plasma refining, in an electric furnace equipped with a hot crucible; plasma refining with as plasma-forming gas a mixture of argon and of at least a gas belonging the group consisting of chlorine, fluorine, HCI and HF; casting under controlled atmosphere in an ingot mould wherein is produced segregated solidification.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un silicium destiné notamment à la fabrication de cellules solaires contenant un total d'impuretés compris entre 100 et 400 ppm, une teneur en bore comprise entre 0,5 et 3 ppm, un rapport entre teneur en phosphore et bore compris entre 1 et 3, et une teneur en éléments métalliques comprise entre 30 et 300 ppm. L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un silicium de cette qualité à partir d'un silicium métallurgique affiné à l'oxygène ou au chlore et contenant moins de 500 ppm d'éléments métalliques, et comportant : - la refusion sous atmosphère neutre du silicium affiné, au four électrique équipé d'un creuset chaud, - le transfert du silicium fondu, pour réaliser un affinage sous plasma, dans un four électrique équipé d'un creuset chaud, - l'affinage sous plasma avec comme gaz plasmagène un mélange d'argon et d'au moins un gaz appartenant au groupe constitué par le chlore, le fluor, HCI et HF, - la coulée sous atmosphère contrôlée dans une lingotière ou est réalisée une solidification ségrégée.

WO 03/014019 A1

ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement*

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Silicium métallurgique de haute pureté et procédé d'élaboration.

Domaine de l'invention

L'invention concerne un silicium métallurgique de haute pureté dont une des applications est la fabrication de panneaux pour conversion de l'énergie lumineuse, en particulier l'énergie solaire, en énergie électrique. L'invention concerne également le procédé d'élaboration de ce matériau désigné sous le terme de silicium photovoltaïque.

Etat de la technique

Les applications du silicium de haute pureté sont multiples et requièrent chacune des spécifications particulières. La pureté requise par l'application photovoltaïque peut s'étendre sur un domaine relativement large, car le rendement énergétique et le comportement au vieillissement des cellules solaires dépendent de la qualité du silicium haute pureté mis en œuvre, ce qui laisse aux fabricants de panneaux solaires des possibilités de choix en matière de rapport qualité / prix .

Les produits déclassés issus de la fabrication de silicium électronique ont constitué pendant longtemps la principale source de silicium de qualité photovoltaïque, mais cette source s'avère insuffisante pour fournir la demande croissante du marché, ce qui nécessite de se tourner vers d'autres sources de silicium, comme le silicium métallurgique élaboré par réduction carbothermique de la silice au four électrique à arc, et utilisé principalement comme matière première en chimie et comme élément d'alliage de l'aluminium. La qualité de silicium métallurgique utilisé pour la synthèse des chlorosilanes, matière première de la fabrication des silicones, présente toutefois des spécifications très éloignées de celles du silicium photovoltaïque, et on ne peut envisager son emploi dans cette application qu'avec un affinage poussé. Le coût de cet affinage croît très vite avec le niveau de pureté ; ainsi, le silicium de qualité électronique a un coût de l'ordre de 30 fois celui du silicium métallurgique.

Les spécifications requises par l'application photovoltaïque dépendent des qualités demandées au niveau des cellules : les meilleures performances requièrent un silicium répondant à la spécification : Bore < 3 ppm, Phosphore < 10 ppm,
Total des impuretés métalliques < 300 ppm, et de préférence < 150 ppm.

Le coût de l'affinage pour obtenir ce niveau de pureté reste élevé et peu compétitif pour l'application photovoltaïque. Parmi les techniques d'affinage du silicium liquide, on a vu se développer progressivement l'affinage par plasma qui permet de descendre les teneurs en bore et phosphore jusqu'à des valeurs de quelques ppm.

Le brevet FR 2585690 de Rhône-Poulenc Spécialités Chimiques décrit un affinage en deux temps comprenant une fusion sous plasma avec comme gaz plasmagène un mélange hydrogène - argon, puis un affinage sous plasma avec comme gaz un mélange hydrogène - argon - oxygène. Cette technique présente plusieurs inconvénients :

- celui de mettre en œuvre de l'hydrogène à haute température, ce qui, dans une mise en œuvre industrielle du procédé, peut entraîner des fuites d'hydrogène, et donc des problèmes de sécurité difficiles à résoudre.
- celui de réaliser une fusion sous plasma dont la productivité est faible.
- celui de mettre en œuvre de l'oxygène qui génère du laitier pendant le traitement, lequel laitier constitue une barrière entre le silicium liquide en cours d'affinage et les constituants du plasma, ce qui ralentit la cinétique de l'affinage. En outre, ce laitier se rassemble progressivement sur les bords du creuset pour former un anneau de crasses solides au niveau de l'affleurement du liquide, ce qui nécessite un décrassement ultérieur. Au fil des opérations, ces décrassements successifs endommagent et fragilisent les creusets et réduisent leur durée de vie.

Le brevet EP 0.459.421 (Kawasaki Steel) décrit l'affinage du silicium par plasma en creuset siliceux, ou revêtu d'un garnissage réfractaire siliceux, en utilisant comme gaz plasmagène un gaz inerte additionné de 0,1 à 10% de vapeur d'eau, et, de façon facultative, de poudre de silice dans une proportion inférieure à 1 kg de silice par Nm^3 de gaz.

Comme dans le cas précédent, ce mode opératoire favorise la formation d'un film d'oxyde à la surface du silicium, ce qui a pour conséquence de ralentir la cinétique de l'affinage. Le brevet précise même qu'il convient d'éviter de dépasser une teneur en oxygène de 0,05% dans le silicium fondu.

De plus, le fait d'opérer avec une torche à plasma soufflé ou à plasma transféré constitue un apport d'impuretés au niveau du silicium, car l'usure de la cathode de la torche due à la volatilisation du métal dont elle est constituée contribue à polluer le plasma formé, qui à son tour contamine le silicium.

Le brevet FR 2.772.741 du CNRS décrit un affinage du silicium liquide avec un mélange gazeux chlore - hydrogène - vapeur d'eau, qui présente les mêmes inconvénients que le cas précédent, en particulier une vitesse de fusion du silicium solide très lente, avec en outre le désavantage de travailler avec un creuset froid, qui engendre des pertes thermiques importantes et conduit à des consommations d'énergie très élevées de l'ordre de 50 000 kWh/t à 100 000 kWh/t, alors que la fabrication du silicium liquide par carboréduction de la silice peut se satisfaire de 8100 kWh/t, et que la fusion du silicium solide ne nécessite que 900 kWh/t. En outre le recours à la technique du creuset froid ne permet pas de concevoir des outils de taille industrielle.

L'invention a donc pour but d'obtenir un silicium, issu de silicium métallurgique, de pureté acceptable pour l'utilisation comme matériau photovoltaïque, ainsi qu'un procédé économique d'élaboration industrielle de ce matériau à partir de silicium métallurgique.

Objet de l'invention

L'invention a pour objet un silicium destiné notamment à la fabrication de cellules solaires contenant un total d'impuretés compris entre 100 et 400 ppm, et de préférence entre 100 et 250 ppm, une teneur en éléments métalliques comprise entre 30 et 300 ppm et de préférence entre 30 et 150 ppm, une teneur en bore comprise entre 0,5 et 3 ppm, et de préférence entre 0,5 et 2 ppm, et un rapport entre teneur en phosphore et bore compris entre 1 et 3.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un silicium de cette qualité à partir d'un silicium métallurgique affiné à l'oxygène ou au chlore et contenant moins de 500 ppm d'éléments métalliques, comportant :

- la refusion sous atmosphère neutre du silicium solide à moins de 500 ppm d'éléments métalliques au four électrique équipé d'un creuset chaud,

- le transfert du silicium fondu, pour réaliser un affinage sous plasma, dans un four électrique équipé d'un creuset chaud,
- l'affinage sous plasma avec comme gaz plasmagène un mélange d'argon et d'au moins un gaz du groupe constitué par le chlore, le fluor, l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique,
- la coulée sous atmosphère contrôlée dans une lingotière où est réalisée une solidification ségrégée.

La préparation d'un silicium métallurgique à moins de 500 ppm d'éléments métalliques se fait de préférence par une première opération de solidification ségrégée.

Description de l'invention

Les recherches menées par la demanderesse ont permis de montrer qu'on pouvait, sous certaines conditions et pour certains éléments, se contenter pour le silicium photovoltaïque, d'un degré de pureté moindre que pour le silicium de qualité électronique, tout en obtenant de bonnes performances pour les cellules photovoltaïques.

Ainsi, le phosphore apparaît comme un élément sensiblement moins perturbant que le bore et, sans trop dégrader la performance des cellules, on peut accepter une teneur en phosphore jusqu'à 10 ppm. Par ailleurs, les impuretés autres que les éléments des groupes III et V de la classification de Mendeleïev ont une importance mineure sur les performances des cellules et un silicium contenant un total des impuretés de moins de 400 ppm, une teneur en bore comprise entre 0,5 et 3 ppm et une teneur en phosphore comprise entre 1 et 3 fois la teneur en bore donne d'excellents résultats, à condition que le total des impuretés métalliques reste inférieur à 300 ppm, et de préférence à 150 ppm.

Un tel matériau présente donc un grand intérêt si l'on parvient à le produire à un coût compétitif, c'est-à-dire très inférieur à celui du silicium de qualité électronique. Le procédé de fabrication selon l'invention répond à cette exigence. La matière première de base est le silicium métallurgique produit industriellement par réduction carbothermique du quartz au four électrique à arc, et plus précisément la qualité « chimie » destinée à la synthèse des chlorosilanes pour la fabrication des silicones.

Cette qualité s'obtient à l'aide d'un affinage oxydant du silicium métallurgique à l'état liquide et permet d'atteindre des spécifications telles que par exemple : Fe < 0,30% ; Ca < 0,10% ; Al < 0,30% . Les teneurs en bore se situent en général entre 20 et 50 ppm et les teneurs en phosphore entre 30 et 100 ppm. Ce type de matériau contient également d'autres impuretés, en particulier titane, carbone et oxygène, mais aussi vanadium, chrome, manganèse, nickel et cuivre à l'état de traces.

La mise en œuvre d'un procédé d'affinage au chlore tel que celui décrit par la demanderesse dans le brevet EP 0.720.967 permet d'atteindre déjà sur silicium liquide des niveaux d'oxygène de 400 ppm. L'expérience a montré en outre que ce type d'affinage permet également d'atteindre des niveaux de carbone de l'ordre de 100 ppm.

Par ailleurs l'accès à des matières premières à bas fer, ainsi que le développement de la technologie des électrodes composites, permet aujourd'hui une diminution significative des teneurs en fer du silicium métallurgique ; en outre la technique de ségrégation lors de la solidification permet également, s'il le faut, de diminuer encore notablement les teneurs en fer de ce type de silicium.

Après ce premier affinage à l'oxygène ou au chlore, on procède si nécessaire à une solidification ségrégée pour séparer un silicium solide à moins de 500 ppm d'éléments métalliques et concentrer les impuretés métalliques dans un silicium liquide enrichi contenant de 0,5 à 1% d'éléments métalliques. Le refroidissement de la masse coulée est contrôlé pour limiter la vitesse de progression du front qui doit rester inférieure à 2.10^{-5} m/s, et de préférence à 10^{-5} m/s; et on obtient de 48 à 52% de silicium solide à moins de 500 ppm d'éléments métalliques.

On procède ensuite à une refusion par lots sous atmosphère neutre, par exemple d'argon, au four électrique, de préférence à induction, du silicium solide à moins de 500 ppm d'éléments métalliques , en creuset chaud classique, soit en carbone, en graphite ou en carbure de silicium, soit avec un garnissage réfractaire constitué de silice frittée. Le générateur électrique alimentant le four à induction travaille à des fréquences dépendant du diamètre du creuset, et typiquement comprises entre 500 et 5000 Hz. Un pied de bain est conservé après chaque coulée pour faciliter le redémarrage de l'opération suivante.

On transfère ensuite le silicium fondu dans un second four électrique, de préférence à induction, équipé du même type de creuset pour réaliser l'affinage sous plasma. Le

plasma est obtenu par une torche inductive alimentée par une source de tension électrique de fréquence comprise entre 100 kHz et 4 MHz. Le gaz plasmagène utilisé pour réaliser l'opération est constitué d'un mélange d'argon et de chlore, de fluor, d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique, la proportion d' argon utilisé étant comprise entre 5 et 90%, et de préférence entre 50 et 70%. Dans ces conditions l'affinage du silicium donne lieu à la formation de composés gazeux, ce qui évite la formation de crasses liquides ou solides dans le creuset du four. Pour favoriser le démarrage de l'opération, on peut ajouter un peu de chlorure de magnésium anhydre à la surface du silicium, sans que cela ne perturbe l'affinage.

On procède ensuite à la coulée sous atmosphère inerte contrôlée dans une lingotière où est réalisée une seconde opération de solidification ségrégée ; le refroidissement de la masse coulée est contrôlée pour, à ce stade du procédé, limiter la vitesse de progression du front qui doit rester inférieure à 10^{-5} m/s et de préférence inférieure à 5.10^{-6} m/s. La proportion de silicium solide obtenu à moins de 300 ppm d'impuretés métalliques se situe entre 80% et 86%, et la proportion de silicium liquide restant, enrichi en éléments métalliques, se situe entre 14% et 20%.

Le transfert du silicium liquide entre l'opération de refusion et l'opération d'affinage sous plasma est réalisée de préférence par déplacement de l'ensemble constitué par la carcasse du four à induction contenant inducteur, creuset et silicium liquide, depuis la station de refusion jusqu'à la station de traitement sous plasma. Cet ensemble est construit de façon à pouvoir être rapidement débroché et re-embroché sur les générateurs électriques statiques à 500 Hz – 5000 Hz dont sont équipés à la fois le poste de fusion et le poste de traitement plasma. Ce dernier est équipé en plus d'une torche plasma inductive fixe et de son générateur électrique, fixe également. Cet agencement du matériel et cette façon de faire ont pour objet d'éviter un transvasement de silicium liquide.

L'ensemble de la filière permet de préparer à partir de silicium à 0,25% de fer, 0,10% de calcium, 0,30% d'aluminium , 20 à 50 ppm de bore et 30 à 100 ppm de phosphore, environ 48 à 52% de silicium contenant de 0,5 à 1% d'impuretés métalliques, 7 à 10% de silicium contenant de 500 à 1500 ppm d'impuretés métalliques et 40 à 43% de silicium haute pureté selon l'invention.

La consommation d'énergie est d'environ 7000 kWh/t de silicium haute pureté, à laquelle il faut ajouter les quelques 11000 kWh/t nécessaires à l'élaboration du

matériau de base, ce qui donne un total de l'ordre de 18000 kWh/t pour le silicium haute pureté obtenu.

Le silicium haute pureté obtenu par ce procédé présente la composition suivante :

Bore : 0,5 à 3 ppm ; Phosphore/Bore entre 1 et 3 ;

Total des impuretés : 100 à 400 ppm,

Total des impuretés métalliques : 30 à 300 ppm, Fe : 10 à 200 ppm,

Carbone : 20 à 50 ppm ; Oxygène : 50 à 100 ppm ;

Calcium :5 à 30 ppm ; Aluminium : 5 à 30 ppm ; Titane : 2 à 20 ppm.

En augmentant la durée du traitement sous plasma, on peut obtenir un silicium haute pureté de qualité sensiblement meilleure telle que:

Bore : 0,5 à 2 ppm ; Phosphore/Bore entre 1 et 3 ;

Total des impuretés : 100 à 250 ppm,

Total des impuretés métalliques : 30 à 150 ppm, Fe : 10 à 20 ppm,

Carbone : 10 à 30 ppm ; Oxygène : 20 à 50 ppm ;

Calcium : 5 à 10 ppm ; Aluminium : 5 à 10 ppm ; Titane : 2 à 5 ppm.

Exemples

Exemple 1

Sur la production de silicium d'un four électrique à arc submergé, on a prélevé une poche de 2 t de silicium liquide qui a fait l'objet d'un affinage oxydant ; le silicium liquide échantillonné dans la poche a donné à l'analyse ICP :

Fer = 0,24 % ; Calcium : 98 ppm ; Aluminium : 245 ppm ; Titane : 240 ppm ;

Bore 32 ppm ; Phosphore : 19 ppm ; Carbone : 100 ppm ; oxygène : 1200 ppm.

Une partie de ce silicium liquide a été versé dans une lingotière en silice frittée équipée d'un bec de coulée, d'une capacité de 600 kg de silicium ; cette lingotière, d'une surface de 2 m^2, a été placée dans un four à réverbère chauffé électriquement au moyen de barreaux en graphite servant de résistances , les fuites thermiques du four se faisant principalement par la sole. La puissance du four a été ajustée à 40 kW pour obtenir une solidification de 50% du silicium en environ 1,25 h. Après 75 minutes d'attente, le liquide restant dans la lingotière a été coulé par le bec et a donné un lingot de 290 kg.

Le silicium solide restant en lingotière, d'une masse de 294 kg a donné à l'analyse :
Fer = 285 ppm ; Calcium : 24 ppm ; Aluminium : 14 ppm ; Titane : 9 ppm ;
Bore 28 ppm ; Phosphore : 10 ppm ; Carbone : 100 ppm ; Oxygène : 800 ppm.
Pour disposer d'une quantité suffisante de silicium de cette qualité, l'opération a été refaite plusieurs fois.

Le silicium obtenu a été refondu par lots de 200 kg sous atmosphère d'argon en four à induction de 250 kW travaillant à 1200 Hz en démarrant avec un pied de bain de silicium liquide métallurgique ; la production des trois premiers lots à été rejetée pour s'assurer d'un rinçage correct du four.

La production des lots suivants a été transférée lot par lot pour traitement d'affinage du poste de refusion vers le poste de traitement plasma par transfert complet de l'ensemble de la carcasse du four, de l'inducteur, du creuset et du silicium liquide. Le poste de traitement plasma est équipé d'un générateur identique à celui de la station de refusion et d'un ensemble fixe comportant une torche plasma inductive et un générateur à 150 kHz. La torche est alimentée par un mélange gazeux constitué de 40% de HCl et 60% d'argon. La durée du traitement a été de 1 h par lot.

Chaque lot de silicium traité sous plasma a ensuite fait l'objet d'une solidification ségrégée dans une lingotière de 0,67 m^2 équipée d'un bec de coulée et placée dans un four à réverbère chauffé électriquement au moyen de barreaux en graphite servant de résistances , les fuites thermiques du four se faisant principalement par la sole . La puissance du four a été maintenue à 45 kW. La coulée du liquidus a été réalisée après 3 heures d'attente . La masse coulée a donné un lingot de 36 kg, alors que la masse de silicium solidifiée récupérée a été de 162 kg.

Le silicium brut de traitement plasma a fait l'objet d'un échantillonnage sur liquide ; les analyses ont donné :
Fer = 280 ppm ; Calcium : 23 ppm ; Aluminium : 14 ppm ; Titane : 9 ppm ;
Bore 3 ppm ; Phosphore : 8 ppm ; Carbone : 50 ppm ; Oxygène : 80 ppm.
Le silicium solide obtenu après ségrégation effectuée après affinage plasma a donné à l'analyse :
Fer = 160 ppm ; Calcium : 9 ppm ; Aluminium : 8 ppm ; Titane : 5 ppm ;
Bore 3 ppm ; Phosphore : 8 ppm ; Carbone : 50 ppm ; Oxygène : 90 ppm.

Exemple 2

L'essai de l'exemple 1 a été refait en cherchant à pousser le procédé au maximum de ses possibilités en terme de qualité du silicium final.

Sur la production de silicium d'un four électrique à arc submergé, on a prélevé une poche de 2 t de silicium liquide qui a fait l'objet d'un traitement d'affinage au chlore; le silicium liquide échantillonné dans la poche a donné à l'analyse :

Fer = 0,25 % ; Calcium : 90 ppm ; Aluminium : 210 ppm ; Titane : 240 ppm ;
Bore 32 ppm ; Phosphore : 20 ppm ; Carbone : 100 ppm ; Oxygène : 400 ppm.

Cette poche a ensuite été traitée sous pression réduite pendant 30 minutes avec injection d'argon en fond de poche à travers une brique poreuse ; le débit d'argon était de 0,7 Nm^3 / heure.

Une partie du silicium liquide ainsi obtenu a été versé dans une lingotière en silice frittée équipée d'un bec de coulée, d'une capacité de 600 kg de silicium ; cette lingotière, d'une surface de 2 m^2, a été placée dans un four à réverbère chauffé électriquement au moyen de barreaux en graphite servant de résistances, les fuites thermiques du four se faisant principalement par la sole. La puissance du four a été ajustée à 50 kW pour obtenir dans la lingotière une solidification d'environ 50% du silicium en 2,5 h.

Après 150 minutes d'attente, le liquide restant dans la lingotière a été coulé par le bec et a donné un lingot de 290 kg. Le silicium solide restant en lingotière, d'une masse de 295 kg, a donné à l'analyse :

Fer = 95 ppm ; Calcium : 23 ppm ; Aluminium : 12 ppm ; Titane : 9 ppm ;
Bore 32 ppm ; Phosphore : 6 ppm ; Carbone : 100 ppm ; Oxygène : 400 ppm.

Pour disposer d'une quantité suffisante de silicium de cette qualité, l'opération a été refaite plusieurs fois.

Le silicium obtenu a été refondu par lots de 200 kg sous atmosphère d'argon en four à induction de 250 kW travaillant à 1000 Hz, en démarrant avec un pied de bain de silicium liquide métallurgique ; la production des trois premiers lots à été rejetée pour s'assurer d'un rinçage correct du four.

La production des lots suivants a été transférée lot par lot pour traitement d'affinage dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. La durée du traitement a été de 2 h par lot.

Chaque lot de silicium traité sous plasma a ensuite fait l'objet d'une solidification ségrégée dans une lingotière de 0,67 m^2 équipée d'un bec de coulée et placée dans un four à réverbère chauffé électriquement au moyen de barreaux en graphite servant de résistances , les fuites thermiques du four se faisant principalement par la sole . La puissance du four a été maintenue à 55 kW. La coulée du liquidus a été réalisée après 6 heures d'attente . La masse coulée a donné un lingot de 30 kg, alors que la masse de silicium solidifiée récupérée a été de 164 kg.

Le silicium brut de traitement plasma a fait l'objet d'un échantillonnage sur liquide ; les analyses ont donné :

Fer = 85 ppm ; Calcium : 23 ppm ; Aluminium : 12 ppm ; Titane : 9 ppm ;
Bore 2 ppm ; Phosphore : 5 ppm ; Carbone : 30 ppm ; Oxygène : 50 ppm.

Le silicium solide obtenu après ségrégation post affinage plasma a donné à l'analyse :

Fer = 16 ppm ; Calcium : 9 ppm ; Aluminium : 7 ppm ; Titane : 4 ppm ;
Bore 2 ppm ; Phosphore : 5 ppm ; Carbone : 30 ppm ; Oxygène : 50 ppm.

REVENDICATIONS

1. Procédé d'élaboration de silicium de qualité photovoltaïque à partir de silicium métallurgique affiné à l'oxygène ou au chlore et contenant moins de 500 ppm d'éléments métalliques, comportant :
   - la refusion du silicium affiné, sous atmosphère neutre, au four électrique équipé d'un creuset chaud,
   - le transfert du silicium refondu, pour réaliser un affinage sous plasma, dans un four électrique équipé d'un creuset chaud,
   - l'affinage sous plasma du silicium refondu avec comme gaz plasmagène un mélange d'argon et d'au moins un gaz appartenant au groupe constitué par le chlore, le fluor, l'acide chlorhydrique et l'acide fluorhydrique, le mélange contenant de 5 à 90% d'argon,
   - la coulée sous atmosphère contrôlée dans une lingotière où est réalisée une solidification ségrégée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la préparation du silicium à moins de 500 ppm d'éléments métalliques se fait par solidification ségrégée de manière à concentrer les impuretés métalliques dans la fraction liquide.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la refusion se fait par lots successifs.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la refusion et l'affinage sous plasma du silicium sont réalisés dans deux stations de travail différentes.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le transfert du silicium entre la refusion et l'affinage sous plasma se fait sans transvasement par déplacement d'un ensemble constitué par la carcasse du four, l'inducteur, le creuset et le silicium liquide.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'affinage sous plasma est réalisé avec un mélange gazeux HF–argon et/ou HCl-argon contenant de 50 à 70% d'argon.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la source de plasma est une torche inductive alimentée par une source de tension électrique de fréquence comprise entre 100 kHz et 4 MHz.

8. Procédé selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisé en ce que la première solidification ségrégée, avant affinage plasma, est conduite avec une vitesses de progression du front de solidification inférieure à 2.10^{-5} m/s.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la solidification ségrégée après affinage plasma est conduite avec une vitesse de progression du front de solidification inférieure à 10^{-5} m/s.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la vitesse de progression du front de solidification est inférieure à 5.10^{-6} m/s.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que les opérations de solidification ségrégée sont faites dans un four à réverbère.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que les fours électriques mis en œuvre pour la refusion et l'affinage plasma du silicium sont des fours à induction.

13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que les creusets de fours électriques mis en œuvre pour la refusion et l'affinage plasma du silicium sont en silice, en carbone, en graphite ou en carbure de silicium.

14. Silicium destiné notamment à la fabrication de cellules solaires dont la composition comprend un total d'impuretés compris entre 100 et 400 ppm, une teneur en bore comprise entre 0,5 et 3 ppm, un rapport entre teneur en phosphore

et bore compris entre 1 et 3, et une teneur en éléments métalliques comprise entre 30 et 300 ppm.

15. Silicium selon la revendication 14, caractérisé par un total d'impuretés compris entre 100 et 250 ppm, une teneur en bore comprise entre 0,5 et 2 ppm, et une teneur en éléments métalliques comprise entre 30 et 150 ppm.

16. Silicium selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé par une teneur en fer comprise entre 10 et 20 ppm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir :ional Application No
PCT/FR 02/02602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01B33/037

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)
IPC 7 C01B

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 practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 193 975 A (KOTVAL PESHOTAN S ET AL) 18 March 1980 (1980-03-18) column 4, line 6 -column 9, line 57 ---	13
A	EP 0 459 421 A (KAWASAKI STEEL CO) 4 December 1991 (1991-12-04) page 2, line 52 -page 3, line 57 ---	1
A	US 4 837 376 A (SCHWIRTLICH INGO ET AL) 6 June 1989 (1989-06-06) examples 1-4 ---	1,13
A	EP 0 477 784 A (KAWASAKI STEEL CO ;OSAKA TITANIUM (JP)) 1 April 1992 (1992-04-01) claim 1; table 1 --- -/--	1,13

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
10 December 2002	18/12/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Clement, J-P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199234 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1992-281549 XP002194088 & JP 04 193706 A (KAWASAKI STEEL CORP), 13 July 1992 (1992-07-13) abstract	1,12
A	FR 2 772 741 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 25 June 1999 (1999-06-25) cited in the application page 7, line 5 - line 29	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir :ional Application No
PCT/FR 02/02602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4193975 A	18-03-1980	AU 523486 B2	29-07-1982
		AU 4167678 A	31-05-1979
		AU 523487 B2	29-07-1982
		AU 4167778 A	31-05-1979
		CA 1135941 A1	23-11-1982
		DE 2862081 D1	09-12-1982
		EP 0002135 A1	30-05-1979
		IN 150476 A1	16-10-1982
EP 0459421 A	04-12-1991	JP 3205352 B2	04-09-2001
		JP 4228414 A	18-08-1992
		CA 2043492 A1	01-12-1991
		DE 69124287 D1	06-03-1997
		DE 69124287 T2	07-05-1997
		EP 0459421 A1	04-12-1991
		NO 912074 A	02-12-1991
		US 5182091 A	26-01-1993
US 4837376 A	06-06-1989	DE 3635064 A1	21-04-1988
		DE 3778820 D1	11-06-1992
		EP 0264045 A2	20-04-1988
		JP 2030348 C	19-03-1996
		JP 7047484 B	24-05-1995
		JP 63103811 A	09-05-1988
		NO 874108 A ,B,	18-04-1988
EP 0477784 A	01-04-1992	JP 3000109 B2	17-01-2000
		JP 4130009 A	01-05-1992
		DE 69130556 D1	14-01-1999
		DE 69130556 T2	29-04-1999
		EP 0477784 A1	01-04-1992
		NO 913689 A	23-03-1992
		US 5510095 A	23-04-1996
JP 4193706 A	13-07-1992	NONE	
FR 2772741 A	25-06-1999	FR 2772741 A1	25-06-1999
		AU 744857 B2	07-03-2002
		AU 1765699 A	12-07-1999
		CA 2315019 A1	01-07-1999
		DE 69802307 D1	06-12-2001
		DE 69802307 T2	11-07-2002
		EP 1042224 A1	11-10-2000
		WO 9932402 A1	01-07-1999
		JP 2001526171 T	18-12-2001
		ZA 9811644 A	18-06-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D e internationale No
PCT/FR 02/02602

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01B33/037

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)
CIB 7 C01B

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 réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, 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
A	US 4 193 975 A (KOTVAL PESHOTAN S ET AL) 18 mars 1980 (1980-03-18) colonne 4, ligne 6 -colonne 9, ligne 57 ---	13
A	EP 0 459 421 A (KAWASAKI STEEL CO) 4 décembre 1991 (1991-12-04) page 2, ligne 52 -page 3, ligne 57 ---	1
A	US 4 837 376 A (SCHWIRTLICH INGO ET AL) 6 juin 1989 (1989-06-06) exemples 1-4 ---	1,13
A	EP 0 477 784 A (KAWASAKI STEEL CO ;OSAKA TITANIUM (JP)) 1 avril 1992 (1992-04-01) revendication 1; tableau 1 --- -/--	1,13

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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'appartenenant 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'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 décembre 2002	18/12/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Clement, J-P

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199234 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 1992-281549 XP002194088 & JP 04 193706 A (KAWASAKI STEEL CORP), 13 juillet 1992 (1992-07-13) abrégé	1,12
A	FR 2 772 741 A (CENTRE NAT RECH SCIENT) 25 juin 1999 (1999-06-25) cité dans la demande page 7, ligne 5 - ligne 29	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D le internationale No
PCT/FR 02/02602

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 4193975	A	18-03-1980	AU	523486 B2	29-07-1982
			AU	4167678 A	31-05-1979
			AU	523487 B2	29-07-1982
			AU	4167778 A	31-05-1979
			CA	1135941 A1	23-11-1982
			DE	2862081 D1	09-12-1982
			EP	0002135 A1	30-05-1979
			IN	150476 A1	16-10-1982
EP 0459421	A	04-12-1991	JP	3205352 B2	04-09-2001
			JP	4228414 A	18-08-1992
			CA	2043492 A1	01-12-1991
			DE	69124287 D1	06-03-1997
			DE	69124287 T2	07-05-1997
			EP	0459421 A1	04-12-1991
			NO	912074 A	02-12-1991
			US	5182091 A	26-01-1993
US 4837376	A	06-06-1989	DE	3635064 A1	21-04-1988
			DE	3778820 D1	11-06-1992
			EP	0264045 A2	20-04-1988
			JP	2030348 C	19-03-1996
			JP	7047484 B	24-05-1995
			JP	63103811 A	09-05-1988
			NO	874108 A ,B,	18-04-1988
EP 0477784	A	01-04-1992	JP	3000109 B2	17-01-2000
			JP	4130009 A	01-05-1992
			DE	69130556 D1	14-01-1999
			DE	69130556 T2	29-04-1999
			EP	0477784 A1	01-04-1992
			NO	913689 A	23-03-1992
			US	5510095 A	23-04-1996
JP 4193706	A	13-07-1992	AUCUN		
FR 2772741	A	25-06-1999	FR	2772741 A1	25-06-1999
			AU	744857 B2	07-03-2002
			AU	1765699 A	12-07-1999
			CA	2315019 A1	01-07-1999
			DE	69802307 D1	06-12-2001
			DE	69802307 T2	11-07-2002
			EP	1042224 A1	11-10-2000
			WO	9932402 A1	01-07-1999
			JP	2001526171 T	18-12-2001
			ZA	9811644 A	18-06-1999