



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (II) ÚTLEGNINGSSKRIFT Nr. 155532

(51) Int. Cl.⁴ C 01 B 33/02

(21) Patentsøknad nr. 793270

(22) Inngitt 11.10.79

(24) Løpedag 11.10.79

(41) Alment tilgjengelig fra 14.10.80

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 05.01.87

(30) Prioritet begjært 11.04.79, USA, nr. 28947.

(54) Oppfinnelsens benevnelse **FRAMGANGSMÅTE FOR FRAMSTILLING AV
SILICIUM FOR SOLCELLER.**

(71)(73) Søker/Patenthaver **DOW CORNING CORPORATION,
Midland, MI 48640,
USA.**

(72) Oppfinner **VISHU DUTT DOSAJ,
Midland, MI,
LEE PHILIP HUNT,
Midland, MI,
USA.**

(74) Fullmektig **Siv.ing. Reiel Folven
Patentkontoret Reiel Folven, Lundamo.**

(56) Anførte publikasjoner **BRD (DE) off.skrift nr. 2055564,
Britisk (GB) patent nr. 512502.**

Oppfinnelsen vedrører generelt en framgangs-
måte for framstilling av silisium. Nærmere bestemt går
oppfinnelsen ut på framstilling av silisium med solcelle-
kvalitet, dvs. av det slaget som kan benyttes som bygge-
5 material for fotoelektriske celler som tjener til å
omdanne solenergi direkte til elektrisk energi.

Silisium som benyttes i fotoceller må ha en
forholdsvis høy renhetsgrad for å kunne omdanne solenergi
til elektrisk energi på en tilstrekkelig effektiv måte.
10 Særlig viktig er det at silisium med solcellekvalitets-
egenskaper har et lavt innhold av de grunnstoffene som
inngår i gruppe III og V i det periodiske systemet,
spesielt bor og fosfor.

Silisium som blir brukt for framstilling av
15 halvledere har riktignok en forholdsvis høy renhetsgrad,
men det kreves en relativt komplisert prosess. Produk-
sjonsomkostningene blir her så store at prosessen ikke
kan overføres til framstilling av silisium for solceller
på en økonomisk forsvarlig måte.

20 Det ville ha vært fordelaktig å kunne fram-
stille silisium for solceller ved å benytte en enkel,
relativt rimelig smelteprosess av det slaget som hittil
har vært benyttet for framstilling av silisium for
metallurgiske formål. Her blir silisiumdioksid (kisel)
25 redusert ved bruk av et karbonholdig reduksjonsmiddel i
en ildfast ovn ved høy temperatur. Det benyttes eksempe-
vis en direkte lysbueovn eller en elektrisk smelteovn
eller lysbueovn av et annet slag. Silisium som

er framstilt på denne måten har imidlertid en relativt høy grad av urenheter (eksempelvis bare ca. 98% rent). Urenheten består bl.a. av metaller som Al, Cr, Fe, Ti, V og Zr, samt bor og fosfor. De fleste av disse metalliske urenheterne i silisiumet (som tilfredsstiller kravene til kvalitetsegenskaper for metallurgiske formål) kan fjernes ved at silisiumet etter smelteoperasjonen underkastes en renseprosess. Det eksisterer imidlertid ikke noen prosess for å senke bor- og fosfornivået under økonomisk forsvarlige betingelser, ned på et nivå som ligger så lavt at det ikke virker nevneverdig inn på solcellens evne til effektivt å omdanne solenergi direkte til elektrisk energi. Selv om bor- og fosforinnholdet riktignok blir redusert til tilstrekkelig lave nivåer ved framstilling av silisium med halvleder kvalitet, er den anvendte framgangsmåten altfor kostbar til å kunne bli tatt i bruk på en økonomisk forsvarlig måte i forbindelse med framstilling av silisium for solceller.

Ved framstilling av silisium med metallurgisk kvalitet, er det vanlig å benytte et karbonholdig reduksjonsmiddel som består av en blanding av treflis, kull og koks. Dette karbonholdige reduksjonsmiddel er svært reaktivt i forhold til silisiumdioksid, og gir et silisiumutbytte på 75-85%, men bor- og fosfornivået i silisiumet ligger relativt høyt, i alle tilfeller for høyt til at det kan skapes solceller med høy effektivitet. Urenset trekull, som er et annet karbonholdig reduksjonsmiddel som blir brukt ved silisiumframstilling i direkte lysbueovn, har også høy reaktivitet i forhold til silisiumdioksid og gir relativt høye silisiumutbytter, men i likhet med det forannevnte karbonholdige reduksjonsmiddel av treflis, kull og koks, gir også trekull et silisium som inneholder bor og fosfor i relativt store mengder.

Et annet karbonholdig reduksjonsmiddel, som kan tenkes anvendt for silisiumdioksid, er petroleums-koks, men dette er i seg selv et nokså dårlig reduksjonsmiddel for silisiumdioksid, og utbyttet av silisium blir forholdsvis lavt.

Tidligere kjente karbonholdige reduksjonsmidler for reduksjon av silisiumdioksid i direkte lysbueovner har enten gitt et silisium med altfor stort bor- og fosforinnhold, eller har hatt relativt lav reaktivitet overfor silisiumdioksid eller har gitt forholdsvis lave silisiumutbytter. Disse reduksjonsmidler er følgelig dårlig egnet for silisiumframstilling på basis av silisiumdioksid bl.a. fra et økonomisk synspunkt.

I samsvar med framgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir silisiumdioksidet redusert ved å benytte et reduksjonsmiddel som inngår i den gruppen som omfatter aktivkull og kjønørk, der reduksjonsmidlet anvendes i form av pellets som inneholder silisiumdioksidsand eller -pulver eller kolloidalt silisiumdioksid, og et bindemiddel med høy renhetsgrad av stivelse, sukker (sukrose) eller cellulose. Både aktivkull og kjønørk finnes på markedet med tilstrekkelig lavt bor- og fosforinnhold til at den bor- og fosformengde som overføres i silisiummetallet ligger under akseptable grenser. Dessuten er såvel aktivkull som kjønørk tilstrekkelig reaktive overfor silisiumdioksid til at det oppnås et forholdsvis høyt utbytte av silisium; et utbytte som svarer til eller er bedre enn normalt utbytte ved konvensjonelle prosesser for produksjon av silisium for metallurgiske formål.

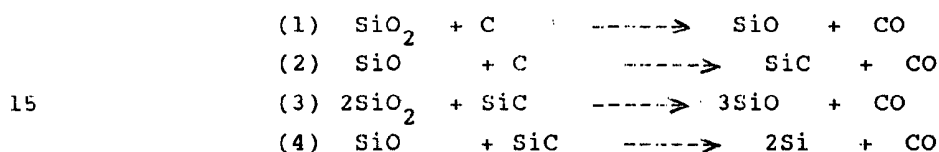
Aktivkull foreligger i form av ekstruderte pellets eller i pulverform, mens kjønørk vanligvis er tilgjengelig i pulverisert tilstand. De karbonholdige pulvere bør pelletiseres eller briketteres når de skal benyttes i forbindelse med framstilling av silisium ifølge oppfinnelsen. De karbonholdige pulvere formes vanligvis til pellets med en diameter på ca. 12,5 mm i et utførelseseksempel, idet det benyttes bindemidler med høy renhetsgrad, eksempelvis sukker (sukrose), stivelse eller celluloser (f.eks. hydroksypropylcellulose). Et bindemiddel med høy renhetsgrad er et bindemiddel som inneholder relativt små mengder bor og fosfor, slik at det ikke innvirker skadelig på det oppnådde silisiumet når det gjelder dets innhold av bor og fosfor.

155532

4

Ved å blande inn sukrose i nevnte pellets kan det oppnås økt utbytte. Silisiumutbyttet kan også fremmes ved at nevnte pellets iblandes silisiumdioksidsand eller -pulver eller kolloidalt silisiumdioksid.

5 Virkningen av sukrose- og silisiumdioksid-komponentene i de karbonholdige pellets på utbyttet av silisium vil framgå klarere på grunnlag av følgende redogjørelse av de kjemiske reaksjoner som foregår i en prosess for reduksjon av silisiumdioksid ved hjelp av karbonholdige reduksjonsmidler i en direkte lysbueovn. I 10 en slik prosess finner følgende reaksjoner sted:



Den direkte lysbueovnen omfatter en øvre sone med forholdsvis lav temperatur, og en nedre sone med forholdsvis høy temperatur. Silisiumdioksid og karbonholdig reduksjonsmiddel ifylles ved toppen av lysbueovnen og smeltet silisiummetall tappes fra ovnsbunnen. Det SiO som blir frambragt ved reaksjonene (1) og (3) er i gassform.

SiO-gassen som frambringes ved reaksjonene (1) 25 og (3), stiger oppover gjennom ovnschargelaget og kommer i kontakt med det karbonholdige reduksjonsmidlet for dannelse av SiC. Det SiC som blir dannet i den øvre (lavtemperaturs) sonen i ovnen, beveger seg nedover for å reagere med SiO i den nedre (høytemperaturs) sonen i 30 ovnen for å gi smeltet silisium. Faktorer som fremmer dannelsen av reaktivt SiC øker utbyttet av prosessen. Når en karbonpellet har forholdsvis lav tetthet, finnes det et større karbon-flateareal som SiO-gassen kan reagere med, desto større mengde SiC og desto større silisium- 35 utbytte. Omfanget av den karbonoverflate som står til rådighet for å reagere med SiO-gassen øker i takt med en minskning i karbonpelletsens tetthet.

Når det blir benyttet sukker (sukrose) som bindemiddel for pellets av karbonholdig reduksjonsmiddel, vil sukkeret ekspandere under brenningen og forårsake at nevnte pellets åpner seg, slik at flatearealet av de karbonholdige pellets øker, hvilket begunstiger reaksjonen med SiO for dannelsen av SiC.

Ovnschargen som innføres i den direkte lysbueovnen kan være iblandet sukkerbiter eller betesukker, som bare er blandet med (uten å være en del av) pellets eller brikketter av karbonholdig reduksjonsmiddel. Sukkerbitene eller betesukkeret ekspanderer under oppvarmingen for å øke overflatearealet av karbon som står til rådighet for å reagere med SiO.

Det silisiumutbyttet som oppnås med framgangsmåten ifølge oppfinnelsen er vesentlig større enn 50 vekt%, og vanligvis ca. 70 vekt% eller bedre (f.eks. 80-95 vekt%). Utbyttet refererer seg til den mengde av Si i SiO₂-reaktanten, som blir omdannet til silisiumprodukt.

Smeltet silisium blir på i og for seg kjent måte tappet fra den direkte lysbueovnen, og utsettes deretter for ensrettet størkning ved bruk av konvensjonelt utstyr, eksempelvis Czochralski krystalldyrkeapparat. Når det blir tappet fra den direkte lysbueovnen har silisium, som er framstilt i samsvar med oppfinnelsen et tilsiktet borinnhold på maksimalt ca. 8 vektdeler pr. million, og et tilsiktet fosforinnhold på maksimalt ca. 15 vektdeler pr. million. Etter den ensrettete størkningen har det resulterende silisium med solcellekvalitet et borinnhold, som ikke overskrider 7 vektdeler pr. million, og et fosforinnhold som ikke overskrider 5 vektdeler pr. million. I sammenlikning har silisium av metallurgisk kvalitet bor- og fosforinnhold på hhv. ca. 40 og 80 vektdeler pr. million.

Andre trekk ved oppfinnelsen samt fordeler med denne framgår av etterfølgende beskrivelse og medfølgende patentkrav.

155532

6

Den direkte lysbueovn er en elektrisk ovn, som vanligvis brukes for metallurgisk bearbeiding, behandling o.l.. Ovnens indre har form av en vertikalt anbragt sylinder, og en karbonelektrode strekker seg nedad fra toppen av ovnen. Ovnshargen, som består i det vesentlige av silisiumdioksid og det karbonholdige reduksjonsmiddel, ifylles gjennom toppen av den direkte lysbueovnen, idet metallisk silisium blir avtappet fra ovnen gjennom et tappehull ved bunnen av ovnen. Den direkte lysbueovnen og dens konstruksjon er stort sett konvensjonell og utgjør ikke noen del av oppfinnelsen. Ovnens indre og nevnte karbonelektrode bør imidlertid være sammensatt av materialer som ikke bidrar nevneverdig til å øke urenhetene (f.eks. B eller P) i det silisiumet som tappes fra ovnen.

Silisiumdioksidet i ovnshargen består vanligvis av kvarts eller kvartsitt, et kompakt kornet steinmaterial som er sammensatt av kvarts. Silisiumdioksidpulver kan også benyttes, og et tilsvarende utførelses- eksempel vil bli beskrevet mer detaljert i det følgende. Silisiumdioksid er tilgjengelig kommersielt med et borinnhold på ikke større enn 10 vektdeler pr.million, og et fosforinnhold som ikke overskrider 20 vektdeler pr.million, og det er et slikt material som bør benyttes ved framgangmåten ifølge oppfinnelsen.

Det karbonholdige reduksjonsmidlet kan være enten aktivkull eller kjønørk. Begge disse karbonholdige materialer er hver for seg tilgjengelig kommersielt i en relativt ren form med et borinnhold som ikke overskrider 10 vektdeler pr.million. Disse verdier utgjør de tilskitete innhold av bor og fosfor i det karbonholdige reduksjonsmiddel, som benyttes i samsvar med oppfinnelsen.

Aktivkullet kan være framstilt fra karbonpulver på petroleumbasis og aktivert ved å utsette det for en vann-gass-reaksjon i en oksyderende atmosfære ved forhøyet temperatur. Alternativt kan karbonpulveret på petroleumbasis aktiveres ved å behandle

det med syre etter kalsinering. Den framgangsmåten som aktivkullet framstilles på er ikke gjenstand for oppfinnelsen, og vanlige kommersielt tilgjengelige aktivkull kan benyttes forutsatt at de har relativt lavt bor- og fosforinnhold som angitt i det foregående.

En form for kommersielt tilgjengelig kjønørk som kan benyttes blir framstilt ved termisk dekomponering av naturgass eller -olje. På tilsvarende måte som for aktivkull er framstillingsmetoden for kjønørken ikke gjenstand for oppfinnelsen, og hvilken som helst kommersielt tilgjengelig kjønørk kan benyttes såfremt den tilfredsstiller de foran angitte krav m.h.t. lavt bor- og fosforinnhold.

Aktivkull finnes på markedet i form av ekstruderte pellets, mens kjønørk foreligger i pulverform og bør pelletiseres før den fylles i den direkte lysbueovnen som en del av ovnschargen. Et pulverformet karbonholdig reduksjonsmiddel formes til pellets med den ønskete størrelse ved bruk av bindemidler med høy renhetsgrad, eksempelvis sukker, sukrose, stivelse eller forskjellige slag celluloser (f.eks. hydroksypropylcellulose). Sorteringen (kalibreringen) av disse pellets er omtalt i det følgende. Et bindemiddel med høy renhetsgrad er et material hvor innholdet av uønskete renheter (f.eks. B eller P) er tilstrekkelig liten til at den mengden som overføres fra bindemidlet til silisiumet, som framstilles i lysbueovnen er så lav at den ikke i vesentlig grad medfører noen økning i det tilsiktete B- og P-innhold i silisiumet, som tappes fra ovnen (8 vektdeler pr.million av B, og 15 vektdeler pr.million av P).

De ulike kjønørk- eller aktiv-kullpulvere avviker innbyrdes m.h.t. pulverpartikkelstørrelse, men forskjellen i pulvernes partikkelstørrelse er uten betydning ettersom pulverne pelletiseres eller briketteres før de tas i bruk i forbindelse med framgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

155532

8

En annen bestanddel som kan inneholdes i de pellets, som utgjør det karbonholdige reduksjonsmiddel er silisiumdioksid eller -pulvere eller kolloidalt silisiumdioksid. Disse materialer fremmer dannelsen av SiC som allerede nevnt. Sukker- og stivelsesbindemidler i de karbonholdige pellets kan brenne ut under smelteoperasjonen, og hvis dette skulle forårsake at nevnte pellets minster sin kohesjon, vil tilstedeværelsen av kolloidalt silisiumdioksid eller silisiumdioksidpulver hjelpe til å holde disse pellets sammen.

Det finnes andre urenheter, foruten B og P, enten i silisiumdioksidet eller i det karbonholdige reduksjonsmidlet, men disse fjernes til ubetydelige lave nivåer under den ensrettete størkningsprosess som silisiumet utsettes for etter at det er tappet fra den direkte lysbueovnen. Nvente andre urenheter omfatter Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V og Zr. Imidlertid har relativt store mengder av disse urenheter i silisiumet fra lysbueovnen en ugunstig virkning på silisiumutbyttet fra det ensrettete størkningstrinnet, slik at det totale innhold av urenheter i avtappet silisium bør reguleres slik at det ikke overskrider ca. 400 vektdeler pr. million for å gi et tilstrekkelig utbytte etter den ensrettete størkning. Dette kan gjennomføres ved å tilføre silisiumdioksidet og de karbonholdige reduksjonsmidler i relativt ren form, slik at de urenheter som overføres til silisiumet fra lysbueovnen faller innenfor en grense på 400 vektdeler pr. million.

Når det gjelder bor (B) og fosfor (P) blir ca. 80% av P og ca. 35% av B fjernet fra silisiumet under smelteprosessen i lysbueovnen. Det blir imidlertid fjernet svært lite B og P under den ensrettete størkningen, fordi de har relativt høye seigringskoeffisienter. For å oppnå silisium av solcellekvalitet (dvs. silisiumet etter ensrettet størkning) med et maksimalt B-innhold på 7 vektdeler pr. million, og et maksimalt P-innhold på 5 vektdeler pr.

million, må følgelig de respektive innhold av B og P i silisiumet fra lysbueovnen ikke være høyere enn ca. 8 vektdeler pr.million for B og ca. 15 vektdeler pr.million for P.

5 I det følgende er det gitt et antall eksempler på framgangsmåter i samsvar med oppfinnelsen. Framgangs- måten ifølge hvert eksempel ble utført i en 200 kVA direkte lysbueovn med en 15,24 cm diameter karbonelek- trode. I hvert av eksemplene er karboninnholdet uttrykt
10 som en prosent av den støkiometriske karbonmengde, som kreves for å redusere den bestemte mengde silisiumdioksid som er fylt i ovnen. For å få den direkte lysbueovnen til å fungere optimalt, kan det vise seg påkrevd å endre kar- bonprosenten fra tid til annen. Karboninnholdet uttrykkes
15 følgelig som et gjennomsnitt over hele den tidsperiode smelteoperasjonen varer i hvert enkelt eksempel. Det karboninnhold som er angitt i eksemplene, reflekterer bare det karbonet som er tilsatt som karbonholdig reduk- sjonsmiddel. En liten andel av det karbonet som reagerer
20 med silisiumdioksidet i den reduserende reaksjonen, kommer fra karbonelektroden, som fortrinnsvis er utført i renset grafitt. I den utstrekning at denne elektrode kan inneholde en eller annen av de forannevnte uønskete uren- heter, forekommer disse bare i mengder som er så lave at
25 uansett hva som overføres til silisium fra lysebueovnen, så er dette utilstrekkelig til å heve B- eller P-innholdet over deres maksimalt tillatte grenser i silisiumet som kommer fra lysbueovnen.

Eksemplene 1 til 5 og 9 sammenfatter bruken av
30 kjønnpulver, som er blitt pelletisert med bindemidler med høy renhetsgrad, eksempelvis stivelse, stivelse og kolloidalt silisiumdioksid, stivelse og kiselpulver samt sukker, kolloidalt silisiumdioksid og silisiumdioksid- pulver ble brukt sammen med bindemidlet for å fremme dan- nelsen av SiO. Eksemplene 6,7 og 8 gjengir enten anvend- elsen av aktivkull som er pelletisert med sukker, eller
35 aktivkull blandet med sukrosebiter for å

155532

10

øke porøsiteten og minske tettheten i ovnschargelageret.
I samtlige eksempler var silisiumdioksid i form av kvarts.

Eksempel 1

5 Det karbonholdige reduksjonsmiddel var kjønrrøk
pelletisert med 10 vekt% kolloidalt silisiumdioksid, og
8,8 vekt% modifisert maisstivelse utgjorde bindemidlet.
Smelteoperasjonen pågikk i 31 timer. Det
gjennomsnittlige karboninnhold i ovnschargen var 85%
10 støkiometrisk for silisiumdioksidet i chargen. Det ble
avtappet totalt 28 kg silisium, og energiforbruket for
silisiumproduksjonen lå i gjennomsnitt på 36,4 kWh/kg Si.

Eksempel 2

15 Det karbonholdige reduksjonsmiddel var kjønrrøk
pelletisert i to porsjoner. Den første porsjon pellets
ble framstilt ved å benytte 10 vekt% stivelse, og den
andre pellets-porsjon ble framstilt ved å bruke 10 vekt%
stivelse og 10 vekt% kolloidalt silisiumdioksid. Den
20 reduserende blanding ble tilberedt av 50% pellets fra
hver porsjon. Smelteoperasjonen ble utført over en 36
timers periode ved et gjennomsnittlig karboninnhold i
ovnschargelageret på 92%. 56 kg silisium ble framstilt
ved et gjennomsnittlig energiforbruk på 33,9 kWh/kg Si.

25

Eksempel 3

Det karbonholdige reduksjonsmiddel var kjønrrøk
pelletisert med 10 vekt% modifisert maisstivelse. Smelte-
operasjonen ble utført over en periode på 27 timer ved et
30 gjennomsnittlig karboninnhold på 98,4%. 15 kg silisium
ble framstilt ved et gjennomsnittlig energiforbruk på 78
kWh/kg Si.

Eksempel 4

35 Det karbonholdige reduksjonsmiddel var kjønrrøk
pelletisert med 10 vekt% modifisert maisstivelse, og 10
vekt% silisiumdioksid-pulver. Smelteoperasjonen ble utført

i 24 timer ved et gjennomsnittlig karboninnhold på 100%.
Det ble produsert 31 kg silisium totalt ved et gjennomsnittlig energiforbruk på 43 kWh/kg Si.

5 Eksempel 5

Det karbonholdige reduksjonsmiddel var kjørørk pelletisert med 30 vekt% sukker. Smelteoperasjonen ble utført i 50 timer med et gjennomsnittlig karboninnhold på 97%. Det ble framstilt 128 kg silisium totalt ved et
10 gjennomsnittlig energiforbruk på 27 kWh/kg Si.

Eksempel 6

Det karbonholdige reduksjonsmiddel var aktivkull framstilt av et pulver på petroleumbasis, som hadde
15 blitt aktivert og deretter pelletisert, eller alternativt først pelletisert og så aktivert. Smelteoperasjonen ble utført i 35 timer ved et gjennomsnittlig karboninnhold på 99%. Det ble framstilt totalt 56 kg silisium ved et
20 gjennomsnittlig energiforbruk på 26 kWh/kg Si.

Eksempel 7

Det karbonholdige reduksjonsmiddel var aktivkull med biter av sukrose (sukkerbiter). Det aktiverte karbonmateriale, som var på petroleumbasis, var
25 ekstrudert til 4 mm pelletsstørrelse og syrevasket. De aktiverte karbonpellets var blandet med sukkerbiter hvis faste karboninnhold utgjør 15 vekt% av det totale karboninnhold i chargen. Ovnene ble drevet i 60 timer ved et
30 gjennomsnittlig karboninnhold på 93%, og resultatet ble 100 kg silisium ved et gjennomsnittlig energiforbruk på 33 kWh/kg Si. Anvendelsen av sukkerbiter som en del av råstoffladningen ga ytterligere karbonflateareal som SiO-gassen kunne reagere på for framstilling av SiC.

155532

12

Eksempel 8

Det karbonholdige reduksjonsmiddel var aktivkull pelletisert med sukker. Aktivkull var tilberedt fra brunkull eller lignitt i meget finpulverisert tilstand (300 mesh kornstørrelse). Pulveret ble pelletisert med 25 vekt% sukker. Smelteoperasjonen ble utført over 23 timer ved et gjennomsnittlig karboninnhold på 100%. Det ble framstilt totalt 33 kg Si ved et gjennomsnittlig energiforbruk på 28 kWh/kg Si.

Eksempel 9

Det karbonholdige reduksjonsmiddel var kjønrøk, som stammet fra naturgass, pelletisert med 25 vekt% sukker. Smelteoperasjonen ble utført i 58,4 timer med et gjennomsnittlig karboninnhold på 99%. Det ble framstilt ialt 128 kg silisium ved et gjennomsnittlig energiforbruk på 25,7 kWh/kg Si.

En fotoelektrisk celle, som er sammensatt av silisium, fungerer med optimal effektivitet når det gjelder å omdanne solenergi til elektrisk energi når den spesifikke motstand befinner seg i området fra ca. 0,1 til 0,3 ohm-cm. Under 0,1 ohm-cm faller omdanningseffektiviteten brattere enn den gjør over 0,3 ohm-cm. Med de forannevnte B- og P-innhold i solcelle-silisiumet, kan det oppnås den ønskete omdanningseffektivitet.

Silisium, som var blitt framstilt i samsvar med framgangsmåten i eksempel 9, ble benyttet for å framstille solceller. Det ble benyttet to fabrikanter. Den ene fabrikanten rapporterte silisiumets spesifikke motstand med 0,1 ohm-cm, og tilvirket 24 solceller. Virkningsgraden for cellene, som var belagt med antirefleksjonsmaterial, varierte fra 9,5 til 13,4 % luftmasse 1 (AM 1). Den andre fabrikanten lagde 12 solceller med individuelle virkningsgrader mellom 8,2 til 12,0 % luftmasse 1 med en gjennomsnittlig virkningsgrad på 10,6%.

De ulike karbonholdige reduksjonsmidlers tetthet er gjengitt i tabell 1. For sammenlikningens skyld er det også anført tettheten for trekull, treflis og sukker likesom tettheten for karbonholdige reduksjonsmiddel benyttet for kommersiell metallurgisk silisiumproduksjon, en kull-, koks- og treflisblanding. Det karbonholdige reduksjonsmiddel med den laveste tetthet er aktivkull på lignittbasis, pelletisert med sukker.

I de aktiverte karbon-sukker-pellets var ikke bare tettheten forholdsvis lav ved 443 g/l, hvilket er ønskelig, men dessuten ekspanderte sukkeret ved brenningen og forårsaket at nevnte pellets åpnet seg, slik at deres overflateareal økte og derved begunstiget reaksjonen med SiO for å danne SiC. Kjørørk pelletisert med sukker medførte tilsvarende fordeler.

Tabell 1

	<u>Karbonholdig reduksjonsmiddel</u>	<u>Eksempel</u>	<u>Tetthet</u>
20	Kjørørk pelletisert med silisiumdioksid og stivelse	1 og 2	590 g/l
	Kjørørk pelletisert med silisiumdioksidpulver og stivelse	4	578 g/l
	Kjørørk pelletisert med stivelse	3	535 g/l
25	Kjørørk pelletisert med 30% sukker	5	504 g/l
	Kjørørk pelletisert med 25% sukker	9	562 g/l
	Aktivkullpellets	6	536 g/l
	Aktivkull pelletisert med sukker	8	443 g/l
	Syrevasket aktivkull med 20% sukker	7	520 g/l
30	Kull, koks og treflis	kommersiell blanding	645 g/l
	Sukker	-	497 g/l
	Trekull	-	302 g/l
	Treflis	-	189 g/l

Produksjonshastigheten for silisium ved bruk
av forskjellige bindemidler er gjengitt i tabell 2.
Silisiumdioksidpulver eller kolloidalt silisiumdioksid ga
ved pelletisering av kjønørk, og ved bruk av passende
5 bindemiddel relativt høyt silisiumutbytte. Dette var
ventet på grunn av den intime kontakt mellom kjønørk-
pulveret og silisiumdioksid i nevnte pellet, slik at
omdanningen av karbonet til SiC ble økt.

Kjønørk pelletisert med sukker ga den maksi-
10 male silisiumproduksjonshastigheten med minst energi-
forbruk. Silisium-produksjonshastigheten var ved bruk av
kjønørk pelletisert med (1) stivelse og (2) silisiumdiok-
sidpulver eller kolloidalt silisiumdioksid mye høyere enn
for kjønørk pelletisert med bare stivelse. Aktivkull, som
15 enten var pelletisert med sukker eller blandet med biter
av sukrose som en del av ovnschargen, resulterte i høye
silisium-produksjonshastigheter ved lavt energiforbruk.
De høyere silisium-produksjonshastigheter kan tilskrives
den større omdanning av SiO til SiC som følge av økt
20 karbonflateareal. Når det gjelder aktivkull, kan den høye
silisium-produksjonshastigheten tilskrives de
aktiv-kull-arealer som er tilgjengelige i karbonet.
Aktiv-kullene har mikro- eller makroporer, som øker reak-
sjonsgraden eller -omfanget mellom SiO og karbon samt
25 resulterer i høyere dannelselse av SiC.

Urenhetsanalyser for silisium tappet fra den
direkte lysbueovnen ved bruk av forskjellige karbon-
holdige reduksjonsmidler er gjengitt i tabell 3. Silisium
som var framstilt ved å benytte aktivkull eller kjønørk,
30 hadde meget høyere renhetsgrad enn silisium som var fram-
stilt ved å bruke enten (1) kull, koks og treflis eller
(2) trekull.

Silisiumutbyttet fra de forskjellige
eksemplene er anført i tabell 4. Utbytte, uttrykt i
35 prosent av silisium i den kvarts som reagerte i den
direkte lysbueovnen, varierte fra 79 til 95%, sammen-
liknet med et vanlig utbytte på 75 til 80% ved

produksjon av silisium med metallurgisk kvalitet, hvor det gås fram i samsvar med en vanlig kjent prosess ved bruk av direkte lysbueovn. I de eksemplene hvor det ble benyttet sukker sammen med aktivkull eller kjønørk, lå utbyttet i området fra 92 til 95%.

Tabell 4

Eksempel	Karbonholdig reduksjonsmiddel	Utbytte i vekt%
1	Kjønørk pelletisert med kolloidalt silisiumdioksid og stivelse	89,1
2	Kjønørk pelletisert med kolloidalt silisiumdioksid og stivelse	84,2
3	Kjønørk pelletisert med stivelse	79
4	Kjønørk pelletisert med silisiumdioksidpulver og stivelse	81,2
5	Kjønørk pelletisert med 30% sukker	92,6
6	Aktivkull på petroleumsbasis	90,5
7	Syrevaskete aktivkullpellets på petroleumsbasis, blandet med 20% sukker	----
8	Aktivkull på lignittbasis pelletisert med 25% sukker	95,2
9	Kjønørk pelletisert med 25% sukker	94

Utbyttet ble beregnet ved å måle (a) mengden av tappet silisium, og (b) av silisium i SiO_2 -røk oppsamlet i et filtrerkammer som benyttes i forbindelse med den direkte lysbueovnen, og deretter beregnet som følger:

$$\text{Utbytte, vekt\%} = \frac{(a)}{(a) + (b)} \cdot 100$$

Når silisiumdioksidandelen av ovnschargen er kvarts eller kvartsitt, er silisiumdioksidet i form av partikler med en størrelse som varierer med størrelsen av ovnen. I en 200 kVA-ovn, en ovn av laboratoriestørrelse som ble benyttet i de foregående eksempel, kan partiklene

ha en størrelse innenfor 2,5 - 5,1 cm. I en 600 kVA-ovn (den minste kommersielle størrelse) kunne partikkelstørrelsen være større, nemlig i området 10,2 - 15,24 cm. Disse partiklene fylles i ovnen som del av en blanding som inneholder pellets eller briketter av karbonholdige reduksjonsmiddel.

Ved en annen utførelsesmåte for oppfinnelsen kan silisiumdioksidandelen av ovnschargen tilføres i form av silisiumdioksidsand pelletisert eller brikettert med det karbonholdige reduksjonsmiddel i de passende støkiometriske forhold, dvs. tilnærmet 1 mol silisiumdioksid til 2 mol karbonholdig reduksjonsmiddel. I dette tilfelle blir stort sett alt silisiumdioksidet, og stort sett alt karbonholdig reduksjonsmiddel forbundet med hverandre i partikler for å fremme reaktiviteten som følge av den nære kontakt mellom silisiumdioksidet og karbonet. Slike partikler kan være enten i pellets- eller i brikettform.

Silisiumdioksidsand forekommer i naturen som sådan, eller kan skaffes ved å knuse kvarts. Silisiumdioksidsanden bør ha en kornstørrelse av f.eks. ca. 80% minusfraksjon 200 mesh før pelletisering, og ca. 80% minusfraksjon 40 mesh før brikettering, selvom sandpartikler på opptil 0,635 cm kan briketteres med passende bindemidler.

Bindemidlene for disse pellets eller briketter av silisiumdioksid/karbon tilsvarer de som ble beskrevet foran for pellets eller briketter som besto i det vesentlige av karbon dvs. stivelse, sukker, kolloidalt silisiumdioksid og silisiumdioksidpulver.

Pelletstørrelsen er avhengig av ovnsstørrelsen, uansett om disse pellets er silisiumdioksid/-karbon eller i det vesentlige karbon. For en liten 200 kVA ovn av laboratoriestørrelse er vanlig pelletstørrelse 1,27 cm. For en 10.000 kVA ovn av kommersiell størrelse, ville pelletstørrelsen være f.eks. 2,5 - 5,1 cm.

Selvom det i de prosessene, som ble utført i samsvar med de foran beskrevne eksempler, ble benyttet en direkte lysbueovn, kan det benyttes andre ildfaste ovner, og framgangsmåten ifølge oppfinnelsen er ikke begrenset til bruk av direkte lysbueovner. Andre ildfaste ovner som kan benyttes omfatter andre typer elektriske lysbueovner såvel som bueplasmaovner. De kriterier som bør være tilfredsstilt av en ovn, som blir benyttet ved en framgangsmåte ifølge oppfinnelsen, er at ovnen frambringer temperaturer som er tilstrekkelig høye til å behandle silisiumdioksid, og at det i løpet av den tid det tar å frambringe disse høye temperaturer ikke tilføres uvedkommende forurensninger eller urenheter i mengder som vil kunne oppblande eller fortynne silisiumsluttproduktet i uønsket høy grad. Uttrykket "ildfast ovn" (høytemperaturovn) er ment å dekke en ovn som tilfredsstiller de kriterier som er beskrevet i dette avsnitt.

Den ensrettete størkningsprosess, som det smeltete silisiumet blir underkastet for rensingens skyld, kan utføres ved hjelp av Czochralski-krystall-dyrkeapparat eller i samsvar med konvensjonell Bridgman-teknologi, eller annen prosess hvor et bad av smeltet silisium gradvis fryses fra den ene ende av badet til en andre. Ved alle disse framgangsmåtene blir det smeltete silisiumet gradvis størknet, del for del, i en enkelt forutbestemt retning, og urenhetene blir i det vesentlige isolert i den delen av silisiumet som holder seg smeltet lengst.

Tabell 2

Framgangsmåte	Karbonholdig reduksjonsmiddel	Silisium-produksjons- hastighet, kg/time	Energiforbruk kWh/kg
Eksempel nr. 1	Kjørørk pelletisert med kolloidalt silisium- dioksid og modifisert maisstivelse	1.7	35
Eksempel nr. 2	Kjørørk pelletisert med stivelse og kolloidalt silisiumdioksid	2.1	34
Eksempel nr. 3	Kjørørk pelletisert med modifisert maisstivelse	.93	78
Eksempel nr. 4	Kjørørk pelletisert med silisiumdioksidpulver og modifisert maisstivelse.	1.8	43
Eksempel nr. 5	Kjørørk pelletisert med 30 % sukker	2.85	27
Eksempel nr. 6	Aktivkull på petroleumsbasis	1.8	29
Eksempel nr. 7	Syrevaske aktive aktivkullpellets på petroleums- basis blandet med 20 % sukker	1.82	33
Eksempel nr. 8	Aktivkull på lignittbasis, pelletisert med 25 % sukker	2.0	28
Eksempel nr. 9	Kjørørk pelletisert med 25 % sukker	2.49	25.7
Kommersiell silisiumpro- duksjon av metallurgisk kvalitet	kull, koks og treflis	1.7	-----
-----	Trekull	1.97	35

155532

18

Tabell 3

Analyse av silisium fra direkte lysbueovn ved bruk av forskjellige karbonholdige reduksjonsmidler og med urenheter uttrykt i vektdeeler per million.

Uren- het	Kull Koks Tre- flis	Tre- kull	Kjørørk Stivelses- pellets (eks. 3)	Kjørørk- Stivelse Kolloidalt silisiumdi- oksidpellets (eks. 1-2)	Kjørørk- Stivelse og silisium- dioksidpulver pellets (eks. 4)	Kjørørk Sukker Pellets (eks.5-9)	Pellets av aktivkull på petro- leumsbasis (eks. 6)	Aktivkull på lignittbasis pelletisert med sukker (eks. 8)	Pellets av aktivkull på petroleums- basis bland med sukker (eks. 7)	
Al	3400	110	320	280	80	100	70	270	320	150
B	35	57	6	11	13	9	5.7	6	7	4
Ca	480	3412	80	300	40	40	50	<10	<10	60
Cr	290	10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Cu	70	16	<5	<5	<5	<5	<5	8	45	<5
Fe	7100	5450	2700	470	50	50	80	1100	14.000	460
Mn	180	400	<10	10	<10	<10	<10	<10	150	<10
Mo	---	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ni	80	100	50	<10	<10	<10	<10	10	50	10
P	40	140	10	11	10	3	0.45	22	34	9
Ti	330	55	40	40	20	<10	<10	30	50	30
V	170	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Zr	20	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10

155532

155532

Patentkrav:

Framgangsmåte for framstilling av silisium av solcellekvalitet hvor silisiumdioksid blir redusert i en ovn ved høy temperatur, hvor det benyttes silisiumdioksid med et borinnhold som ikke overskrider 10 vektdeler pr.million, og et fosforinnhold som ikke er større enn 20 vektdeler pr.million, og aktivkull eller kjønørk som reduksjonsmiddel med et borinnhold som ikke overskrider 10 vektdeler pr. million og et fosforinnhold som ikke utgjør mer enn 10 vektdeler pr. million,

k a r a k t e r i s e r t ved at reduksjonsmiddelet anvendes i form av pellets som inneholder silisiumdioksidsand eller -pulver, eller kolloidalt silisiumdioksid, og et bindemiddel med høy renhetsgrad av stivelse, sukker (sukrose) eller cellulose.