

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 08902

(54) Procédé de production de silicium de haute pureté par voie électrochimique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). **C 25 C 3/34.**

(22) Date de dépôt 21 avril 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 43 du 23-10-1981.

(71) Déposant : Société dite : EXTRAMET SARL, résidant en France.

(72) Invention de : Gérard Bienvenu.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet A. Thibon-Littaye,
11, rue de l'Etang, 78160 Marly-le-Roi.

L'invention a pour objet un procédé de production du silicium par voie électrochimique, et elle s'étend aux électrolytes utilisés suivant ce procédé et au silicium de haute pureté obtenu. Elle vise principalement à la production de silicium
5 présentant les propriétés requises pour convenir aux applications en conversion photovoltaïque.

Un très grand développement du marché du silicium de haute pureté est attendu en relation avec celui des systèmes photovoltaïques de conversion de l'énergie solaire pour les
10 utilisations terrestres. Les procédés de raffinage de silicium connus, appliqués actuellement pour une production limitée d'un produit à haute valeur ajoutée, destiné à l'industrie électronique, ne sauront plus satisfaire à ce nouveau marché et de nouvelles méthodes, moins chères, doivent être mises au point.

15 Dans ce but, l'invention se propose de permettre la production du silicium, ou éventuellement le raffinage de silicium impur, par un procédé électrolytique, applicable de préférence sous la forme à anode soluble. Mais le silicium ne peut pas être obtenu dans des électrolytes aqueux et les méthodes
20 à l'étude utilisant des solvants organiques impliquent des températures relativement basses, qui sont apparues défavorables à l'obtention d'un silicium de qualité suffisante pour les applications en conversion photovoltaïque et dans l'industrie de l'énergie solaire.

25 Conformément à l'invention, on s'est donc orienté vers l'électrolyse en bain de sels fondus, dans un procédé de production de silicium, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à provoquer le dépôt du silicium métal sur une cathode par électrolyse d'un bain de sels fondus à base d'halogénures et
30 nitrures alcalins et/ou alcalino-terreux dans lequel le silicium est à l'état ionisé.

Appliqué au raffinage du silicium, ce procédé se caractérise en outre avantageusement en ce que le silicium est dissous dans ledit bain par l'électrolyse à partir d'une anode de silicium.
35 cium.

En fait, on a déjà étudié, antérieurement à la présente invention, des procédés d'électrolyse de sels fondus contenant

du silicium en solution. Il s'agissait notamment de l'électrolyse de solution de silice dans la cryolithe fondue (fluoraluminate de sodium) ou de l'électrolyse de fluosilicates alcalins dissous dans des chlorures ou fluorures alcalins. Cependant, 5 les procédés envisagés à ce jour n'ont pas pu conduire à des solutions exploitables industriellement pour la production de silicium de haute pureté, et encore moins au raffinage du silicium de qualité métallurgique par dissolution anodique et redépôt à la cathode. En particulier, les fluosilicates manquent 10 de stabilité thermique, tandis que le potentiel de décomposition de la silice dans la cryolithe est trop élevé.

L'invention permet de pallier ces inconvénients grâce à l'emploi d'un nouveau bain de sels fondus, à base de nitrures en solution dans des halogénures, lequel s'est révélé convenir 15 au raffinage électrolytique du silicium et conduire à des avantages intéressants pour les applications industrielles en conversion photovoltaïque : vitesse de dépôt élevée et obtention de couches déposées constituées de gros cristaux, en épaisseur adéquate.

20 Dans un tel bain, avantageusement constitué en majeure partie de chlorures ou fluorures de métaux alcalino-terreux purs ou en mélange, il semble que le silicium puisse y être dissous sous forme de siliciures et nitrures complexes, de caractère ionique, tels que MgSiN_2 et CaSiN_2 . Pour la préparation d'un 25 bain électrolytique convenant à la production de silicium de haute pureté, ces composés peuvent être préparés "in situ" par mélange de nitrure de silicium Si_3N_4 et d'un nitrure alcalino-terreux, tel que Mg_3N_2 ou Ca_3N_2 , en solution dans des halogénures fondus.

30 Comme hélogénure, on préfère en général les chlorures, et plus particulièrement les chlorures de calcium et/ou de magnésium, en raison de leur conductivité supérieure à celle des fluorures, mais il est souvent utile de les additionner d'une proportion plus faible de fluorures, notamment de fluorures de 35 calcium et/ou magnésium. La présence simultanée d'une proportion majeure de constituants alcalino-terreux et d'une proportion mineure de constituants alcalins semble également favorable.

Les halogénures et nitrures alcalins permettent d'abaisser la température de fusion des bains alcalino-terreux et d'augmenter la solubilité du nitrure de silicium.

La proportion de nitrures alcalins et alcalino-terreux en solution dans les halogénures est en général avantageusement de l'ordre de 1 à 10 % en poids. Ces nitrures contribuent à augmenter la conductivité des bains.

Les bains d'électrolyte utilisés selon l'invention présentent encore d'autres avantages dans le mode de mise en oeuvre préféré où le procédé est appliqué à l'électroraffinage de silicium métallurgique introduit comme anode. L'élimination de certaines impuretés très gênantes comme le bore ou l'aluminium est facilitée par le fait que les potentiels de décomposition des nitrures tels que AlN et BN sont nettement plus élevés que celui du nitrure de silicium Si_3N_4 : respectivement 0,791 V et 0,632 contre 0,353 V, à la température de 1000°K. En outre, le fer contenu dans le silicium impur ne se dissout pas anodiquement dans un milieu à base de nitrures, ce qui a un effet bénéfique sur la qualité du produit obtenu.

L'exemple ci-après illustre les conditions de mise en oeuvre de l'invention dans un cas particulier, nullement limitatif.

EXEMPLE

Dans un électrolyte fondu à 900°C constitué par un mélange $\text{CaCl}_2/\text{CaF}_2$ contenant 15 % en poids de CaF_2 , on a ajouté environ 4 % en poids de nitrure de calcium Ca_3N_2 . Après avoir homogénéisé le mélange ainsi formé, on a immergé deux électrodes dans le bain.

L'une était constituée par du silicium métallurgique ayant la composition suivante :

| | |
|----|---------------|
| Si | 98,6 % |
| Ca | 0,30 - 0,35 % |
| Al | 0,40 - 0,45 % |
| Fe | 0,40 - 0,50 % |
| B | 20 - 30 ppm |

Sa surface était plane et sa section était de 4 cm². En face de cette électrode, à 2 cm de distance, on a

placé une électrode carrée en graphite ayant la même forme et la même section. Une circulation de bulles d'azote sec était maintenue en permanence à la surface de l'électrode en silicium métallurgique.

5 Le bain était contenu dans un récipient en fer doux placé dans une cellule étanche doublée par de l'inconel. La cellule était placée dans un four à résistance électrique et l'étanchéité était assurée à l'extérieur du four par des joints refroidis. Les amenées de courant étaient constituées par des
10 baguettes de graphite isolées de la cellule au moyen de joints en élastomère.

L'électrolyse a été effectuée pendant 45 minutes sous une tension comprise entre 1,5 volt et 2 volts.

On a déposé une couche d'environ 200 μm d'épaisseur
15 polycristalline ayant des grains de dimension supérieure à 100 μm de pureté supérieure à 99,99 %.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de production de silicium, caractérisé en ce qu'ils consiste essentiellement à provoquer le dépôt du silicium métal sur une cathode par électrolyse d'un bain de sels fondus à base d'halogénures et nitrures alcalins et/ou alcalino-terreux dans lequel le silicium est à l'état ionisé.

2. Procédé selon la revendication 1, appliqué au raffinage du silicium, caractérisé en ce que le silicium est dissous dans ledit bain par l'électrolyse à partir d'une anode de silicium.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit bain est constitué en majeure partie de chlorures ou fluorures de métaux alcalino-terreux, purs ou en mélange.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit bain est constitué en majeure partie de chlorure de calcium et/ou magnésium.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit chlorure est additionné d'une proportion plus faible de fluorure de calcium et/ou magnésium.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les nitrures alcalins et/ou alcalino-terreux sont dissous dans les halogénures dudit bain en proportion de l'ordre de 1 à 10 % en poids.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit bain comprend une majeure partie d'halogénures et nitrures alcalino-terreux et une mineure partie d'halogénures et nitrures alcalins.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'élément alcalin est le sodium.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par l'utilisation d'une anode en silicium métallurgique le long de laquelle on fait barboter de l'azote sec.

10. Electrolyte pour le raffinage du silicium, caractérisé en ce qu'il est essentiellement constitué de nitrures alcalins et/ou alcalino-terreux en solution dans des halogénures alcalins et/ou alcalino-terreux.