
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 7907282

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van silicium.**
- ⑤1 Int.Cl.: C01B33/02, C30B11/02, C03B17/00, F24J3/02.
- ⑦1 Aanvrager: Dow Corning Corporation te Midland, Michigan, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. C.M.R. Davidson c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 7907282.
- ②2 Ingediend 1 oktober 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 11 april 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 28947 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 14 oktober 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Dow Corning Corporation te Midland, Michigan, Ver.St.v.Amerika

Werkwijze voor de bereiding van silicium.

De uitvinding heeft in het algemeen betrekking op een werkwijze voor het produceren van silicium en meer in het bijzonder op een werkwijze voor het produceren van silicium van zonnecelkwaliteit dat kan worden gebruikt als constructiemateriaal voor
5 fotovoltatische cellen die zonne-energie rechtstreeks omzetten in elektrische energie.

Silicium dat in fotovoltatische cellen wordt gebruikt moet een betrekkelijk hoge zuiverheidsgraad hebben om zonne-energie doeltreffend in elektrische energie om te zetten. Het is bijzonder belangrijk dat het silicium van zonnecelkwaliteit een zeer lage
10 hoeveelheid bevat van elementen uit de groepen III en V van het periodiek systeem der elementen, in het bijzonder borium en fosfor.

Silicium dat als materiaal voor halfgeleiders wordt gebruikt heeft een betrekkelijk hoge zuiverheidsgraad, maar silicium van halfgeleiderkwaliteit wordt geproduceerd volgens een betrekkelijk dure werkwijze en de kosten zijn te hoog om commercieel haalbaar te zijn voor silicium van zonnecelkwaliteit.
15

Het zou wenselijk zijn silicium van zonnecelkwaliteit te produceren onder toepassing van een eenvoudig en betrekkelijk goedkoop smeltproces dat tot nu toe is gebruikt voor het produceren van
20 silicium van metallurgische kwaliteit. In dit smeltproces wordt silica (SiO_2) gereduceerd met een koolstofhoudend reduceermiddel in een oven op hoge temperatuur, zoals een directe boogreactor (DAR) of een willekeurig type elektrische oven of een boogplasma-oven. Het silicium dat
25 door een dergelijke methode wordt verkregen heeft echter een betrekkelijk hoge verontreinigingsgraad (bijvoorbeeld slechts ongeveer 98 % zuiver). Deze verontreinigingen omvatten metalen zoals aluminium, chroom, ijzer, titaan, vanadium en zirkoon, en andere, alsmede borium en

790 7282

fosfor. De meeste metallische verontreinigingen in silicium van metallurgische kwaliteit kunnen worden verwijderd met zuiveringsprocessen na de smeltoperatie. Er is echter geen bekende werkwijze voor het verminderen van de borium- en fosforniveaus onder commercieel haalbare voorwaarden tot niveaus die voldoende laag zijn om het rendement van de zonnecel bij het omzetten van zonne-energie rechtstreeks in elektrische energie niet langer van betekenis te benadelen. Ofschoon borium en fosfor worden verminderd tot deze lage niveaus bij de produktie van silicium van halfgeleiderkwaliteit is de werkwijze waarmee dit gebeurt te duur om commercieel haalbaar te zijn voor de produktie van silicium van zonnecelkwaliteit.

Bij de produktie van silicium van metallurgische kwaliteit bestaat een typisch koolstofhoudend reduceermiddel uit een mengsel van houtspaanders, steenkool en kooks. Dit specifieke koolstofhoudende reduceermiddel is zeer reactief met het silica en levert opbrengsten aan silicium van 75 tot 85 %, maar het resulterende silicium heeft betrekkelijk hoge gehalten aan borium en fosfor, te hoog om hoogrenderende zonnecellen te produceren. Ongezuiverde houtskool, een ander koolstofhoudend reduceermiddel dat wordt toegepast in de methode waarin gebruik gemaakt wordt van een directe boogreactor, heeft eveneens een betrekkelijk hoge graad van reactiviteit met het silica en levert betrekkelijk hoge opbrengsten aan silicium op, maar evenals de koolstofhoudende reduceermiddelen die uit een mengsel van houtspaanders, steenkool en kooks bestaan verschaft de ongezuiverde houtskool eveneens silicium met betrekkelijk grote hoeveelheden borium en fosfor.

Een ander mogelijk koolstofhoudend reduceermiddel voor silica is petroleumkooks, maar dit koolstofhoudende middel op zichzelf is een tamelijk slecht reduceermiddel voor silica en de opbrengsten aan silicium onder toepassing van dit koolstofhoudende reduceermiddel zijn betrekkelijk laag.

Samengevat, de koolstofhoudende reduceermiddelen die tot nu toe zijn gebruikt bij de reductie van silica in een directe boogreactor hebben hetzij silicium geproduceerd met te hoge borium- en fosforgehalten, hetzij hebben ze een betrekkelijk lage reactiviteit met silica, zodat een betrekkelijk lage opbrengst aan silicium wordt verkregen, en zijn dus niet bruikbaar uit commercieel oogpunt.

790 7282

Bij een werkwijze volgens de uitvinding wordt het silica gereduceerd in een directe boogreactor met een koolstofhoudend reduceermiddel dat gekozen is uit actieve kool en roet. Zowel actieve kool als roet zijn in de handel verkrijgbaar met borium- en fosfor-
 5 gehalten voldoende laag om de hoeveelheid borium en fosfor die wordt overgebracht in het resulterende siliciummetaal aanvaardbaar laag te doen zijn. Daarnaast zijn zowel de actieve kool als het roet voldoende reactief met silica om een betrekkelijk hoge opbrengst aan silicium te verschaffen, vergelijkbaar met of beter dan de opbrengst in conventionele
 10 processen voor het produceren van silicium van metallurgische kwaliteit.

Actieve kool is verkrijgbaar als geëxtrudeerde korrels of in poedervorm terwijl roet normaliter beschikbaar is in poedervorm. De koolstofhoudende poeders dienen tot korrels, pellets of blokjes te worden verwerkt bij gebruik in de werkwijze volgens de uit-
 15 vinding. De koolstofhoudende poeders worden bijvoorbeeld verwerkt tot pellets met een diameter van ongeveer 12,5 mm, in een uitvoeringsvorm, onder toepassing van zeer zuivere bindmiddelen, zoals suiker, zetmeel, polyvinylalkohol of cellulosen (bijvoorbeeld hydroxypropylcellulose). Een zeer zuiver bindmiddel is een bindmiddel dat betrekkelijk lage hoe-
 20 veelheden borium en fosfor bevat zodat het borium- en fosforgehalte van het resulterende silicium niet nadelig wordt beïnvloed.

Het opnemen van suiker in de pellets kan de opbrengst vergroten. De siliciumopbrengst kan ook worden verbeterd door in de pellets een of meer van de volgende bestanddelen op te nemen:
 25 silicazand, silicameel of colloïdaal silica.

Het effect van de suiker- en silica-bestanddelen in de koolstofhoudende pellets op de opbrengst aan silicium kan beter worden begrepen uit de onderstaande bespreking van de chemische reacties die zich voordoen in een werkwijze voor het reduceren van silica met kool-
 30 stofhoudende reduceermiddelen in een directe boogreactor. In een dergelijke werkwijze treden de volgende chemische reacties op:

- (1) $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$
- (2) $\text{SiO} + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + \text{CO}$
- (3) $2\text{SiO}_2 + \text{SiC} \rightarrow 3\text{SiO} + \text{CO}$
- 35 (4) $\text{SiO} + \text{SiC} \rightarrow 2\text{Si} + \text{CO}$

De directe boogreactor bevat een bovenste zone van betrekkelijk lage

temperatuur en een onderste zone van betrekkelijk hoge temperatuur. Silica en koolstofhoudend reduceermiddel worden toegevoerd bovenin de directe boogreactor en gesmolten siliciummetaal wordt afgetapt onderuit de reactor. Het SiO geproduceerd door de reacties (1) en (3) is gasvormig.

5 Het SiO-gas, geproduceerd door de reacties (1) en (3) stijgt naar boven via het ladingsbed en komt in contact met het koolstofhoudende reduceermiddel ter vorming van SiC. Het SiC, gevormd in de bovenste (lage temperatuur) zone van de oven beweegt zich beneden-

10 waarts om te reageren met SiO in de onderste (hoge temperatuur) zone van de oven onder verschaffing van gesmolten silicium.

Factoren die de vorming van reactief SiC bevorderen verhogen de opbrengst van de werkwijze. Wanneer een koolstofpellet een betrekkelijk lage dichtheid heeft is er een groter oppervlak aan koolstof waarmee het SiO-gas kan reageren onder vorming van SiC. Der-

15 halve, hoe groter het koolstofoppervlak waarmee het SiO kan reageren hoe groter de geproduceerde hoeveelheid SiC en hoe groter de opbrengst aan silicium. De hoeveelheid koolstofoppervlak die beschikbaar is om te reageren met het SiO-gas neemt toe met een afneming in dichtheid van de koolstofpellet.

20 Wanneer suiker wordt gebruikt als bindmiddel voor de pellets van koolstofhoudend reduceermiddel expandeert de suiker bij verbranding waardoor de pellet open gaat en het oppervlak van de pellet wordt vergroot en de reactie ervan met silicium onder vorming van SiC wordt verbeterd.

25 De charge die in de directe boogoven wordt geïntroduceerd kan zijn voorzien van suikerblokjes of klontsuiker, gemengd met (maar geen deel uitmakend van) de pellets of blokjes van koolstofhoudend reduceermiddel. Deze suikerklontjes of -blokjes expanderen tijdens het verwarmen onder verhoging van het oppervlak aan koolstof dat beschikbaar

30 is om met SiO te reageren.

De siliciumopbrengst in de werkwijze volgens de uitvinding is aanzienlijk hoger dan 50 gew.% en meestal tenminste ongeveer 70 % of meer, (bijvoorbeeld 80 tot 95 %). De opbrengst heeft betrekking op de hoeveelheid van het Si in het SiO₂-reagens dat in silicium-

35 produkt wordt omgezet.

Gesmolten silicium wordt afgetapt van de directe

790 7282

boogreactor en vervolgens onderworpen aan een éénrichtings-vastwordings-proces onder toepassing van conventionele uitrusting, zoals een Czochralski-kristalgroei-inrichting. Bij het aftappen uit de directe boogreactor heeft silicium, geproduceerd volgens de uitvinding, een be-
 5 oogd boriumgehalte van ten hoogste ongeveer 8 gewichts-ppm (delen per miljoen) en een beoogd fosforgehalte van ten hoogste ongeveer 15 gewichts-ppm. Na éénrichtingsvastwording heeft het resulterende silicium van zonnecelkwaliteit een boriumgehalte van niet meer dan 7 gew.ppm en een fosforgehalte van niet meer dan 5 gew.ppm. Ter vergelijking, metallur-
 10 gisch silicium heeft borium- en fosfor-gehalten van respectievelijk ongeveer 40 en 80 ppm.

Andere aspecten en voordelen zijn inherent aan de beschreven werkwijze of zullen de deskundige duidelijk worden bij le-
 zing van de onderstaande gedetailleerde beschrijving.

15 De directe boogreactor is een elektrische oven die conventioneel wordt toegepast voor metallurgische processen en dergelijke. Het inwendige van de oven is in de vorm van een vertikaal opgestelde cilinder en een koolstofelektrode strekt zich benedenwaarts uit vanaf de bovenkant van de oven. De ovencharge, in hoofdzaak bestaande
 20 uit silica en het koolstofhoudende reduceermiddel, wordt geïntroduceerd in de directe boogreactor via de bovenkant en metallisch silicium wordt uit de oven afgetapt via een tapgat onderin de oven. De directe boogreactor en de constructie daarvan zijn in wezen conventioneel en maken geen deel uit van de onderhavige uitvinding. Het inwendige van de oven
 25 en de koolstofelektrode dienen echter te bestaan uit materialen die niet op beduidende wijze bijdragen aan de verontreinigingen (zoals borium of fosfor) in het uit de oven afgetapte silicium.

Het silica in de charge is bijvoorbeeld kwarts of kwartsiet, een compacte, korrelvormige rots, samengesteld uit kwarts.
 30 Silicapoeder kan ook worden toegepast en deze uitvoeringsvorm zal hieronder in meer detail worden beschreven. Het silica is in de handel verkrijgbaar en dient te worden verkregen met een boriumgehalte van niet meer dan 10 gew.ppm en een fosforgehalte van niet meer dan 20 gew.ppm.

Het koolstofhoudende reduceermiddel kan actieve
 35 kool of roet zijn. Elk van deze koolstofmaterialen is in de handel verkrijgbaar in een betrekkelijk zuivere vorm met een boriumgehalte van

790 7282

niet meer dan 10 gew.ppm en een fosforgehalte van niet meer dan 10 gew.ppm. Dit zijn de streefgehalten van borium en fosfor in een koolstofreducieermiddel dat wordt toegepast volgens de uitvinding.

De actieve kool kan worden geproduceerd uit op
 5 petroleum gebaseerd koolstofpoeder geactiveerd door onderwerping ervan aan een water-gas-reactie in een oxyderende atmosfeer bij verhoogde temperaturen. Alternatief kan het op petroleum gebaseerde koolstofpoeder worden geactiveerd door behandeling met zuur gevolgd door calcineren. De wijze waarop de actieve kool wordt geproduceerd maakt geen deel uit
 10 van de onderhavige uitvinding en conventionele in de handel verkrijgbare actieve koolsoorten kunnen worden toegepast mits deze de hierboven aangegeven betrekkelijk lage borium- en fosforgehalten hebben.

Een vorm van in de handel verkrijgbaar roet die gebruikt kan worden wordt verkregen door thermische ontleding van aard-
 15 gas of olie. Evenals bij de actieve kool maakt de wijze waarop het roet is geproduceerd geen deel uit van de uitvinding en elk in de handel verkrijgbaar roet kan worden gebruikt mits het aan de hierboven genoemde eisen voldoet met betrekking tot lage borium- en fosforgehalten.

Actieve kool is in de handel verkrijgbaar als
 20 geëxtrudeerde pellets terwijl roet verkrijgbaar is als poeder en gepelleteerd moet worden alvorens het wordt geïntroduceerd in de directe boogoven (DAR) als deel van de ovencharge. Een poedervormig koolstofreducieermiddel wordt gevormd tot pellets van de gewenste grootte onder toepassing van zeer zuivere bindmiddelen, zoals suiker, zetmeel, poly-
 25 vinylalkohol en diverse cellulosen (bijvoorbeeld hydroxypropylcellulose). De grootte van de pellets wordt hieronder besproken. Een zeer zuiver bindmiddel is een bindmiddel waarin de gehalten aan ongewenste verontreinigingen (zoals borium of fosfor) voldoende laag zijn om de hoeveelheid die wordt overgedragen van het bindmiddel naar het door de DAR
 30 geproduceerde silicium zo laag te doen zijn dat geen aanzienlijke toename wordt gegeven aan de streefgehalten aan B en P van het DAR-silicium (8 ppm B en 15 ppm P).

De verschillende roet- of actieve kool-poeders verschillen in poederdeeltjesgrootte, maar verschillen in poederdeeltjes-
 35 grootte zijn onbelangrijk daar de poeders worden gepelleteerd of gekorrelt alvorens in de werkwijze volgens de uitvinding te worden gebruikt.

790 7282

Een ander bestanddeel dat in de pellets van koolstof-reduceermiddel kan worden opgenomen is een silicabestanddeel, zoals silicazand, silicameel of colloïdaal silica. Deze verbeteren de vorming van SiC, zoals hierboven aangegeven. Silicameel is een fijner gemalen
 5 vorm van silicazand. Suiker- en zetmeel-bindmiddelen in de pellets zouden kunnen uitbranden tijdens het smelten en indien de pellets hierdoor hun samenhang zouden verliezen helpt de aanwezigheid van colloïdaal silica of silicameel de pellets bijeen te houden.

Suikerblokjes of klontsuiker kan worden gemengd
 10 met de pellets. Deze suikerklonten of suikerblokjes zijn geen deel van de pellets als zodanig maar bevinden zich buiten de pellets en verhogen bij verwarming het oppervlak aan koolstof in het chargebed.

Er zijn andere verontreinigingen naast borium en fosfor aanwezig in het silica of het koolstofhoudende reduceermiddel maar
 15 deze worden verwijderd tot onbeduidend lage niveaus tijdens het éénrichtingsvastwordingsproces waaraan het silicium wordt onderworpen na aftapping uit de directe boogreactor. Deze andere verontreinigingen omvatten Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, V en Zr. Betrekkelijk grote hoeveelheden van deze verontreinigingen in het silicium uit de DAR hebben
 20 echter een nadelige invloed op de siliciumopbrengst uit de éénrichtingsvastwordingsstap, zodat de totale hoeveelheid verontreinigingen in het DAR-silicium moet worden beheerst tot niet meer dan ongeveer 400 gew.ppm ter verschaffing van een voldoende opbrengst na de éénrichtingsvastwording. Dit kan worden bewerkstelligd door het silica en de koolstofhoudende reduceermiddelen te verschaffen in betrekkelijk zuivere
 25 vorm zodat de verontreinigingen die worden overgedragen naar het DAR-silicium binnen de grens van 400 gew.ppm vallen.

Met betrekking tot borium en fosfor, ongeveer 80 % van het fosfor en ongeveer 35 % van het borium wordt verwijderd uit
 30 het silicium tijdens het smeltproces in de DAR. Zeer weinig borium of fosfor wordt echter verwijderd tijdens éénrichtingsvastwording omdat zij betrekkelijk hoge segregatie-coëfficiënten hebben. Dienovereenkomstig moet om silicium van zonnecelkwaliteit (dat wil zeggen het silicium na éénrichtingsvastwording) met een maximaal boriumgehalte van 7 gew.ppm
 35 en een maximaal fosforgehalte van 5 gew.ppm de respectievelijke borium en fosforgehalten in het DAR-silicium niet hoger zijn dan ongeveer 8 gew.

790 7282

ppm voor borium en ongeveer 15 gew.ppm voor fosfor.

Hieronder zijn een aantal voorbeelden gegeven van uitvoeringsvormen van de uitvinding. Elk van de voorbeelden werd uitgevoerd in een 200 kVA directe boogreactor met een koolstofelektrode met een diameter van 15,25 cm. In elk van de voorbeelden wordt het koolstofgehalte uitgedrukt als percentage van de stoichiometrische hoeveelheid koolstof die vereist is om de betrokken hoeveelheid silica die in de oven gebracht is te reduceren. Om de werking van de DAR te optimaliseren kan het noodzakelijk worden het koolstofpercentage van tijd tot tijd te variëren. Dienovereenkomstig is het koolstofgehalte uitgedrukt als een gemiddelde over de gehele periode van het smelten van het betrokken voorbeeld. Het koolstofgehalte dat is aangegeven in de voorbeelden heeft slechts betrekking op de koolstof toegevoegd als koolstofhoudend reduceermiddel. Een klein gedeelte van de koolstof die deelneemt aan de silica-reductiereactie is afkomstig van de koolstofelektrode, welke bij voorkeur is samengesteld uit gezuiverd grafiet. Voor zover deze elektrode iets van de hierboven beschreven verontreinigingen kan bevatten zijn deze slechts aanwezig in hoeveelheden zo laag dat hoeveel ook wordt overgedragen naar het DAR-silicium dit onvoldoende is om het borium of het fosfor te verhogen tot boven de maximaal toelaatbare niveaus in het DAR-silicium.

De voorbeelden I tot V en IX hebben betrekking op het gebruik van roetpoeder, gepelleteerd (gekorreld) met bindmiddelen van hoge zuiverheid, zoals zetmeel, zetmeel en colloïdaal silica, zetmeel en silicameel, en suiker. Colloïdaal silica of silicameel werd gebruikt bij het bindmiddel om de vorming van SiC te verbeteren. De voorbeelden VI, VII en VIII hebben betrekking op hetzij het gebruik van actieve kool gepelleteerd met suiker of actieve kool gemengd met suikerblokjes om de porositeit te verhogen en de dichtheid te verlagen van het chargebed. In alle voorbeelden was het silica in de vorm van kwarts.

Voorbeeld I

Het koolstofreduceermiddel was roet, gekorreld met 10 gew.% colloïdaal silica en 8,8 gew.% gemodificeerd maiszetmeel als bindmiddel.

Het smelten werd uitgevoerd gedurende 31 uur. Het gemiddelde koolstofgehalte van de ovencharge was 85 % van de stoichiome-

790 7282

Voorbeeld II

5 Het koolstofreduceremiddel was roet, gepelletiseerd in twee ladingen. De eerste lading pellets werd vervaardigd onder toepassing van 10 gew.% zetmeel en de tweede lading onder toepassing van 10 gew.% zetmeel en 10 gew.% colloïdaal silica. Het reduceremiddelmengsel werd samengesteld uit 50 % van pellets uit elke lading. Het smelten
10 werd uitgevoerd gedurende 36 uren bij een gemiddeld koolstofgehalte in het chargebed van 92 %. Een totaal van 56 kg silicium werd geproduceerd bij een gemiddeld energieverbruik van 33,9 kWh/kg silicium.

Voorbeeld III

15 Het koolstofreduceringsmiddel was roet, gepelletiseerd met 10 gew.% gemodificeerd maïszetmeel. Het smelten vond plaats gedurende 27 uur bij een gemiddeld koolstofgehalte van 98,4 %. In totaal werd 15 kg silicium geproduceerd en het gemiddelde energieverbruik was 78 kWh/kg silicium.

Voorbeeld IV

20 Het koolstofreducerend middel bestond uit roet dat was gekorrelt met 10 gew.% gemodificeerd maïszetmeel en 10 gew.% silicameel. Het smelten duurde 24 uren bij een gemiddeld koolstofgehalte van 100 %. In totaal werd 31 kg silicium geproduceerd bij een gemiddeld energieverbruik van 43 kWh/kg silicium.

25 Voorbeeld V

Het koolstofreduceremiddel was roet, gepelletiseerd met 30 gew.% suiker. Het smelten werd uitgevoerd gedurende 50 uren bij een gemiddeld koolstofgehalte van 97 %. Een totaal van 128 kg silicium werd geproduceerd bij een gemiddeld energieverbruik van 27 kWh/kg silicium.

Voorbeeld VI

Het koolstofreduceremiddel was actieve kool, verkregen uit een op petroleum gebaseerd poeder dat geactiveerd was en vervolgens gepelletiseerd of gepelletiseerd en vervolgens geactiveerd. Het smelten werd uitgevoerd gedurende 35 uur bij een gemiddeld koolstofgehalte van 99 %. Een totaal van 56 kg silicium werd geproduceerd bij een ge-

7907282

middeld energieverbruik van 29 kWh/kg silicium.

Voorbeeld VII

Het koolstofreducermiddel was actieve kool met suikerblokjes. Het actieve koolmateriaal was gebaseerd op petroleum, geëxtrudeerd tot een pelletgrootte van 4 mm en met zuur gewassen. De geactiveerde koolstofpellets werden gemengd met suikerblokjes waarvan het vastgelegde koolstofgehalte 15 gew.% bedroeg van het totale koolstofgehalte in de charge. De oven werd 60 uren in bedrijf gehouden bij een gemiddeld koolstofgehalte van 93 %, en leverde in die tijd 100 kg silicium op bij een gemiddeld energieverbruik van 33 kWh/kg silicium. Het gebruik van suikerblokjes als deel van de uitgangsmateriaalcharge gaf extra koolstofoppervlak waarop het SiO-gas kon reageren ter vorming van SiC.

Voorbeeld VIII

Het koolstofreducermiddel was actieve kool gepelletiseerd met suiker. De actieve kool werd verkregen uit ligniet in zeer fijne poedervorm (300 mesh). Het poeder werd gepelletiseerd met 25 gew.% suiker. Het smelten werd uitgevoerd gedurende 23 uren bij een gemiddeld koolstofgehalte van 100 %. In totaal werd 33 kg silicium geproduceerd bij een gemiddeld energieverbruik van 28 kWh/kg silicium.

Voorbeeld IX

Het koolstofreducermiddel was roet, afgeleid van aardgas, gepelletiseerd met 25 gew.% suiker. Het smelten werd uitgevoerd gedurende 58,4 uren met een gemiddeld koolstofgehalte van 99 %. Een totaal van 128 kg silicium werd geproduceerd bij een gemiddeld energieverbruik van 25,7 kWh per kg silicium.

Een fotovoltaïsche cel, samengesteld uit silicium, werkt met een optimaal rendement uit het oogpunt van omzetting van zonne-energie in elektrische energie wanneer de specifieke weerstand van ongeveer 0,1 tot 0,3 ohm-cm is. Beneden de 0,1 ohm-cm daalt het omzettingsrendement scherper dan boven 0,3 ohm-cm. Tussen 0,1 en 0,3 ohm-cm is er een lichte stijging. Met de hierboven beschreven gehalten aan borium en fosfor in het silicium van zonnecelkwaliteit kan het gewenste omzettingsrendement worden verkregen.

Silicium, geproduceerd volgens de werkwijze van voorbeeld IX, werd gebruikt voor de vervaardiging van zonnecellen door

790 7282

twee vervaardigers. De ene vervaardiger rapporteerde de specifieke massa-
weerstand van het silicium als zijnde 0,1 ohm-cm en vervaardigde 24
zonnecellen. Het rendement van de met een antireflectielaag beklede cel-
len varieerde van 9,5 tot 13,4 % luchtmassa 1 (AM1). De tweede vervaar-
5 diger maakte 12 zonnecellen met individuele rendementen tussen 8,2
en 12,0 % AM1 met een gemiddeld rendement van 10,6 %.

De dichtheid van diverse koolstofreducceermiddelen
wordt weergegeven in tabel A. Ter vergelijking zijn ook de dichtheden
weergegeven van houtskool, houtspaanders en van suiker alsmede de dicht-
10 heid van het koolstofreducceermiddel gebruikt voor de commerciële produk-
tie van metallurgisch silicium, een mengsel van steenkool, kooks en
houtspaander. Het koolstofreducceermiddel met de laagste dichtheid is
op ligniet gebaseerde actieve kool gepelleteerd met suiker.

In de actieve kool-suiker-pellets was niet alleen
15 de dichtheid tamelijk laag op 443 g/liter, hetgeen wenselijk is, maar
ook expandeert de suiker bij verbranding waardoor de pellet opengaat en
het oppervlak van de pellet wordt vergroot en de reactie ervan met SiO
onder vorming van SiC wordt verbeterd. Roet dat met suiker gepelleteerd
is heeft een soortgelijk voordeel.

	Tabel A		
	<u>Koolstof-reducceermiddel</u>	<u>Voorbeeld</u>	<u>Dichtheid (g/l)</u>
20	Roet, gekorreld met silica en zetmeel	I en II	590
	Roet, gekorreld met silicameel en zetmeel	IV	578
25	Roet, gekorreld met zetmeel	III	535
	Roet, gekorreld met 30 % suiker	V	504
	Roet, gekorreld met 25 % suiker	IX	562
	Actieve koolkorrels	VI	536
	Actieve kool, gekorreld met suiker	VIII	443
30	Met zuur gewassen actieve kool met 20 % suiker	VII	520
	Steenkool, kooks en houtspaanders	Commercieel mengsel	645
	Suiker	-	497
	Houtskool	-	302
35	Houtspaanders	-	189

De siliciumproduktiesnelheid onder toepassing van
diverse bindmiddelen wordt weergegeven in tabel B. Silicameel of colloïd-

790 7282

daal silica, indien gepelletiseerd met roet onder gebruikmaking van het geschikte bindmiddel, gaf betrekkelijk hoge opbrengsten aan silicium. Dit is naar verwachting het gevolg van het innige contact van het roetpoeder met het silica in de pellet waardoor de omzetting van koolstof in SiC wordt verhoogd.

Roet, gepelletiseerd met suiker, gaf de maximale siliciumproduktiesnelheid met het geringste energieverbruik. De siliciumproduktiesnelheid onder toepassing van roet, gepelletiseerd met (1) zetmeel en (2) silicameel of colloïdaal silica, was veel hoger in vergelijking met roet gepelletiseerd met zetmeel alleen. Geactiveerde kool, hetzij gepelletiseerd met suiker hetzij gemengd met suikerblokjes als deel van de charge, resulteerde ook in hoge siliciumproduktiesnelheden bij laag energieverbruik. De hogere siliciumproduktiesnelheden kunnen worden toegeschreven aan hogere omzetting van SiO in SiC ten gevolge van een vergroot koolstofoppervlak. In het geval van actieve kool kan de hoge siliciumvormingssnelheid worden toegeschreven aan de actieve koolplaatjes die in de koolstof aanwezig zijn. De actieve koolstoffen hebben micro- of macroporiën die de mate waarin het SiO reageert met koolstof verhogen en resulteren in een toegenomen vorming van SiC.

Onzuiverheidsanalyse van silicium uit de directe hoogreactor (DAR) onder gebruikmaking van diverse koolstofreduceringsmiddelen worden weergegeven in tabel C. Silicium, geproduceerd onder toepassing van actieve kool of roet, was van veel hogere zuiverheid dan het silicium geproduceerd onder toepassing van hetzij (1) steenkool, kooks en houtspaanders, hetzij (2) houtskool.

De siliciumopbrengst uit de verschillende voorbeelden wordt weergegeven in tabel D. De opbrengst, uitgedrukt als het percentage silicium in het kwarts dat gereageerd heeft in de DAR, varieerde van 79 tot 95 %, in vergelijking met een typische opbrengst van 75 tot 80 % bij de productie van silicium van metallurgische kwaliteit onder toepassing van een conventionele werkwijze onder toepassing van de DAR. Voor die voorbeelden waarin suiker werd gebruikt tezamen met de actieve kool of roet was de opbrengst van 92 tot 95 %.

790 7282

Tabel D

Voorbeeld		Koolstofhoudend reduceermiddel	Opbrengst (gew.%)
	I	Roet, gekorreld met colloïdaal silica en zetmeel	89,1
5	II	Roet, gekorreld met colloïdaal silica en zetmeel	84,2
	III	Roet, gekorreld met zetmeel	79
	IV	Roet, gekorreld met silicameel en zetmeel	81,2
10	V	Roet, gekorreld met 30 % suiker	92,6
	VI	Op petroleum gebaseerde actieve kool	90,5
	VII	Met zuur gewassen, op petroleum gebaseerde actieve koolkorrels, gemengd met 20 % suikerblokjes	- - -
15	VIII	Op ligniet gebaseerde actieve kool, gekorreld met 25 % suiker	95,2
	IX	Roet, gekorreld met 25 % suiker	94

De opbrengst werd berekend door meting van (a) de hoeveelheid afgetapt silicium en (b) de hoeveelheid silicium in de SiO_2 -dampen verzameld in een vanghuis dat wordt toegepast in samenhang met de DAR, en vervolgens door de opbrengst als volgt te berekenen:

$$\text{Opbrengst (gew.\%)} = \frac{(a)}{(a) + (b)} \times 100$$

Wanneer het silicadeel van de ovencharge kwarts of kwartsiet is is het silica in de vorm van deeltjes waarvan de grootte varieert met de grootte van de oven. In een oven van 200 kVA, een oven van laboratoriumgrootte van het type gebruikt in de voorafgaande voorbeelden, kan de deeltjesgrootte zijn van 2,5 tot 5,1 cm. In een oven van 6000 kVA (het kleinste commerciële formaat) zou de deeltjesgrootte groter kunnen zijn, van 10,2 tot 15,24 cm. Deze deeltjes worden in de oven gebracht als deel van een mengsel dat tevens pellets, korrels of blokjes van koolstofhoudend reduceermiddel omvat.

In een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding kan het silicagedeelte van de charge worden verschaft als silicazand, gepelletiseerd of gekorreld of tot brokken verwerkt met het koolstofhoudende reduceermiddel in de juiste stoechiometrische verhoudingen, dat wil zeggen ongeveer 1 mol silica op 2 molen koolstofhoudend reduceer-

7907282

middel. In deze uitvoeringsvorm worden nagenoeg alle silica en nagenoeg alle koolstofhoudend reduceermiddel fysisch met elkaar gecombineerd in deeltjes ter verbetering van de reactiviteit ten gevolge van het nauwe contact tussen het silica en de kool. Zulke deeltjes kunnen hetzij pellets hetzij brokken zijn.

Silicazand komt in de natuur als zodanig voor of het kan worden verkregen door kwarts te verbrijzelen. Het silicazand dient een grootte te hebben van bijvoorbeeld ongeveer 80 % kleiner dan 200 mesh voor het pelleteren, en ongeveer 80 % kleiner dan 40 mesh voor brokvorming of brikettering, ofschoon deeltjes zand totaan 0,635 cm kunnen worden gebriketteerd met geschikte bindmiddelen.

De bindmiddelen voor deze pellets of briketten van silica/koolstof zijn dezelfde als hierboven beschreven voor pellets of briketten die in hoofdzaak uit koolstof bestaan, dat wil zeggen zetmeel, suiker, colloïdaal silica en silicameel.

De pelletgrootte hangt af van de grootte van de oven, waarbij het er niet toe doet of de pellets uit silica en koolstof of in hoofdzaak uit koolstof bestaan. Voor een kleine oven van laboratoriumformaat van 200 kVA is een typische pelletgrootte 1,27 cm. Voor een oven van commercieel formaat van 10.000 kVA is de pelletgrootte bijvoorbeeld 2,5 tot 5,1 cm.

Ofschoon in de werkwijzen volgens de hierboven beschreven voorbeelden gebruik werd gemaakt van een directe boogreactor (DAR) kunnen andere hogetemperatuurovens worden gebruikt. De werkwijze volgens de uitvinding is niet beperkt tot directe boogreactoren. Andere hogetemperatuurovens die kunnen worden gebruikt omvatten andere types elektrische boogovens alsmede boogplasma-ovens. De criteria waaraan moet worden voldaan door een oven die gebruikt wordt in een werkwijze volgens de uitvinding zijn dat de oven temperaturen verschaft die voldoende hoog zijn om silica te verwerken en dat bij het produceren van deze hoge temperaturen geen verontreinigingen van buiten worden geïntroduceerd in hoeveelheden die het siliciumeindprodukt zouden verontreinigen tot ongewenst hoge niveaus. Zoals hier gebruikt heeft de term "hogetemperatuuroven" betrekking op een oven die voldoet aan de in deze alinea beschreven criteria.

In het éénrichtingsvastwordingsproces waaraan het

790 7282

gesmolten silicium wordt onderworpen ter zuivering kan een conventionele Czochralski-kristalgroei-inrichting worden toegepast of conventionele Bridgman-technologie of andere werkwijzen waarbij een bad van gesmolten silicium geleidelijk wordt bevroren van de ene kant van het bad naar de
5 andere. In al deze werkwijzen wordt het gesmolten silicium geleidelijk gestold, deel voor deel, in een enkele te voren vastgestelde richting, en worden de verontreinigingen in hoofdzaak geïsoleerd in dat deel van het silicium dat het langst gesmolten blijft.

De bovenstaande gedetailleerde beschrijving is
10 slechts voor de duidelijkheid van het begrip gegeven en er moeten daaruit geen onnodige beperkingen worden afgeleid, daar modificaties de deskundigen duidelijk zullen zijn.

7907282

Tabel B

Methode volgens voorbeeld	Koolstofhoudend reduceermiddel	Siliciumproductie- snelheid (kg/h)	Energieverbruik (kWh/kg)
I	Roet, gekorrelt met colloïdaal silica en gemodificeerd maiszetmeel	1,7	35
II	Roet, gekorrelt met zetmeel en colloïdaal silica	2,1	34
III	Roet, gekorrelt met gemodificeerd maiszetmeel	0,93	78
IV	Roet, gekorrelt met silicameel en gemodificeerd maiszetmeel	1,8	43
V	Roet, gekorrelt met 30 % suiker	2,85	27
VI	Op petroleum gebaseerde actieve kool	1,8	29
VII	Met zuur gewassen, op petroleum gebaseerde actieve koolkorrels gemengd met 20 % suiker- blokjes	1,82	33
VIII	Op ligniet gebaseerde actieve kool, gekorrelt met 25 % suiker	2,0	28
IX	Roet, gekorrelt met 25 % suiker	2,49	25,7
Commerciële productie van silicium van metallurgische kwaliteit	Steenkool, kooks en houtspaanders	1,7	- - -
- - -	Houtskool	1,97	35

Tabel C

Analyse van silicium uit DAR, gebruikmakend van verschillende koolstofreducerende middelen, met verontreinigingen uitgedrukt in gew.ppm.

Verontreiniging	Steenkool, kooks, houtspaanders	Houtskool	Roetzetmeelkorrels (Vb.III)	Roetzetmeelcolloïdaal silica-korrels (Vb.I en II)	Roetzetmeel-silica-meelkorrels (Vb. IV)	Roetsuikerkorrels (Vb. V en IX)	Korrels van op petroleum gebaseerde actieve kool (Vb. VI)	Korrels van op ligniet gebaseerde actieve kool en suikerker (Vb.VIII)	Op petroleum gebaseerde actieve koolkorrels, gemengd met suikerblokes (Vb. VII)	
Al	3400	110	320	280	80	100	70	270	320	150
B	35	57	6	11	13	9	6,7	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

C o n c l u s i e s

1. Werkwijze voor de bereiding van silicium van zonnecelkwaliteit, waarbij silicium wordt gereduceerd door een koolstofhoudend reduceermiddel in een hogetemperatuuroven, met het kenmerk,
5 dat men het silica reduceert met actieve kool of roet.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de actieve kool of het roet een boriumgehalte van niet meer dan 10 gew.ppm en een fosforgehalte van niet meer dan 10 gew.ppm hebben.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat het silica een boriumgehalte van niet meer dan 10 gew.ppm en een fosforgehalte van niet meer dan 20 gew.ppm heeft.
10

4. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de actieve kool of het roet in de vorm van pellets zijn, welke pellets een zeer zuiver bindmiddel bevatten, gekozen uit zetmeel, suiker, polyvinylalkohol en cellulosen, waarbij binnen de pellets silicazand en/of silicameel en/of colbidaal silica aanwezig is ter verbetering van de omzetting in silicium van het silica dat zich niet binnen de pellets bevindt.
15

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de actieve kool of het roet wordt gemengd met suiker ter verhoging van het oppervlaktegebied van de koolstof in de directe boogreactor.
20

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het doel van de methode is een silicium van zonnecelkwaliteit te verschaffen met een boriumgehalte van niet meer dan 7 gew.ppm en een fosforgehalte van niet meer dan 5 gew.ppm, en dat de werkwijze voorts inhoudt dat men gesmolten silicium aftapt uit de oven en dit gesmolten silicium vervolgens onderwerpt aan éénrichtingsvastwording.
25

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat de éénrichtingsvastwordingsstap het geleidelijk vastworden van het gesmolten silicium, deel voor deel, omvat in een te voren bepaalde richting en het nagenoeg isoleren van de onzuiverheden in het gesmolten silicium in dat deel van het silicium dat het langst gesmolten blijft.
30

8. Werkwijzen en voortbrengselen in hoofdzaak als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.

790 7282