РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 425 183** (13) **C2**

(51) МПК
C30B 11/00 (2006.01)
C30B 28/06 (2006.01)
C30B 11/14 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008134068/05, 18.01.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.01.2007

Приоритет(ы):
(30) Конвенционный приоритет:
20.01.2006 US 60/760,453
30.05.2006 US 60/808,954
24.08.2006 US 60/839,670
24.08.2006 US 60/839,672

(43) Дата публикации заявки: **27.02.2010** Бюл. № 6

(45) Опубликовано: **27.07.2011** Бюл. № **21**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 748884 A1, 18.12.1996. JP 10007493 A, 13.01.1998. EP 887442 A1, 30.12.1998. JP 10194718 A, 28.07.1998. FR 2824847 A1, 22.11.2002.**

(85) Дата начала рассмотрения заявки PCT на национальной фазе: **20.08.2008**

(86) Заявка PCT:
US 2007/060661 (18.01.2007)

(87) Публикация заявки PCT:
WO 2007/084934 (26.07.2007)

Адрес для переписки:
119019, Москва, Гоголевский б-р, 11, "Гоулингз Интернэшнл Инк.", пат.пов. Ю.В.Дементьевой

(72) Автор(ы):
СТОДДАРД Натан Г. (US)

(73) Патентообладатель(и):
ЭйЭмДжи АЙДЕАЛКАСТ СОЛАР КОРПОРЕЙШН (US)

RU 2425183 C2

(54) СПОСОБЫ И АППАРАТУРА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТОГО КРЕМНИЯ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЛИТОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии производства литого кремния: моно- или поликристаллического, используемого в фотоэлектрических элементах и других полупроводниковых устройствах. Один из вариантов раскрыт в способе получения литого кремния, включающем приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде, имеющем одну или несколько боковых стенок, нагретых по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере одну

охлаждаемую стенку, и образование твердого массива монокристаллического кремния, необязательно по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния при регулировании кристаллизации, причем образование массива включает формирование границы раздела твердого тела с жидкостью по ребру расплавленного кремния, которая по меньшей мере сначала параллельна по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, и граница раздела регулируется во время охлаждения таким образом, что она перемещается в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой. Представлены также другие варианты. Предлагаемые способы являются более быстрыми, эффективными и менее дорогими и позволяют регулировать размер, форму и ориентацию зерен кристаллов в литом массиве кристаллизующегося кремния. С их помощью получают литой массив кремния большого размера (например, слитки с площадью поперечного сечения по меньшей мере 1 $м^2$ и до 4-8 $м^2$), не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных примесей и кислород-индуцированных дефектов упаковки. 10 н. и 24 з.п. ф-лы, 9 ил., 1 табл.

RU 2425183 C2

RU 2425183 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 425 183** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C30B 11/00 (2006.01)
C30B 28/06 (2006.01)
C30B 11/14 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008134068/05, 18.01.2007**

(24) Effective date for property rights:
18.01.2007

Priority:
(30) Priority:
20.01.2006 US 60/760,453
30.05.2006 US 60/808,954
24.08.2006 US 60/839,670
24.08.2006 US 60/839,672

(43) Application published: **27.02.2010** Bull. 6

(45) Date of publication: **27.07.2011 Bull. 21**

(85) Commencement of national phase: **20.08.2008**

(86) PCT application:
US 2007/060661 (18.01.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/084934 (26.07.2007)

Mail address:
119019, Moskva, Gogolevskij b-r, 11, "Goulingz Internehshnl Ink.", pat.pov. Ju.V.Dement'evoj

(72) Inventor(s):
STODDARD Natan G. (US)

(73) Proprietor(s):
EhjEhmDzhi AJDEALKAST SOLAR KORPOREJShN (US)

RU 2425183 C2

(54) PROCEDURES AND EQUIPMENT FOR PRODUCTION OF MONO-CRYSTAL CAST SILICON AND ITEMS OF MONO-CRYSTAL CAST SILICON FOR PHOTO CELLS

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: one of versions is disclosed in procedure for production of cast silicon consisting in contacting melt silicon with at least one seeding crystal of silicon in vessel with one or several side walls heated at least to temperature of silicon melting; also, there is at least one cooled wall. Further, the procedure consists in formation of solid massif of mono-crystal silicon, not necessarily, with at least two dimensions, each at least approximately 10 cm by cooling melted silicon with control of crystallisation. Also, formation of massif includes formation of interface of solid with liquid along rib of melted silicon which at least first is parallel to at least one cooled wall. Interface is controlled during cooling so, that it is transferred in the direction where distance between melted silicon and at least one cooled wall increases. There is produced cast massif of silicon of large dimension (for example, ingots with area of cross section of at least 1 m^2 and up to 4-8 m^2) not containing or practically not containing radially distributed impurities and oxygen induced defects of packing.

EFFECT: more fast, efficient and less expensive procedures facilitating control of dimension, shape and orientation of grains of crystal in cast massif of crystallised silicon.

34 cl, 9 dwg, 3 ex

RU 2425183 C2

Область техники

Настоящее изобретение в целом относится к области фотоэлементов и способам и аппаратуре для производства литого кремния для применения в фотоэлементах. Кроме того, изобретение относится к новым формам литого кремния, которые можно использовать в изготовляемых устройствах, таких как ячейки фотоэлементов и другие полупроводниковые устройства. Новый кремний может иметь монокристаллическую структуру, и его можно получать литьем.

Предпосылки создания изобретения

В фотоэлементах свет преобразуется в электрический ток. Одним из наиболее важных параметров фотоэлемента является эффективность превращения энергии света в электрическую энергию. Хотя фотоэлементы можно изготовить из разных полупроводников, обычно используют кремний, т.к. он легко доступен по разумной цене и обладает подходящим балансом электрических, физических и химических свойств, необходимых для применения в фотоэлементах.

В известном способе изготовления фотоэлементов кремнийсодержащее сырье смешивают с материалом (или легирующей примесью) для индуцирования либо положительной, либо отрицательной проводимости, расплавляют и затем кристаллизуют либо путем вытягивания из зоны плавления в виде слитков монокристаллического кремния (способы Чохральского (CZ) или зонной плавки (FZ)), либо путем заливки в блоки или «кирпичи» поликристаллического кремния в зависимости от размера зерен отдельных частиц кремния. В описанной методике слитки или блоки режут на тонкие подложки или пластины известными способами резки или распиливания. Эти пластины можно затем использовать для изготовления фотоэлементов.

Монокристаллический кремний для применения в производстве фотоэлементов обычно получают способами CZ или FZ в виде слитка цилиндрической формы. В способе CZ слиток медленно вытягивают из ванны с расплавленным кремнием. В способе FZ твердый материал протягивают через зону плавления, и затем он повторно затвердевает на другой стороне зоны плавления. В слитке монокристаллического кремния, полученном такими способами, радиально распределены примеси и дефекты, такие как кольцевые кислород-индуцированные дефекты упаковки (OSF) и «спиральные» дефекты междуузельных или вакантных кластеров. Даже в присутствии таких примесей и дефектов монокристаллический кремний является в целом предпочтительным источником кремния для изготовления фотоэлементов, т.к. его можно использовать для получения высокоэффективных солнечных батарей. Однако при производстве известными способами, описанными выше, монокристаллический кремний является более дорогим, чем традиционный поликристаллический кремний.

Традиционный поликристаллический кремний для изготовления фотоэлементов обычно получают способом литья. Способы литья для получения обычного поликристаллического кремния известны в области технологии фотоэлементов. Коротко говоря, в таких способах расплав кремния находится в тигле, например в кварцевом тигле, и его охлаждают регулируемым образом для кристаллизации. Полученный блок поликристаллического кремния обычно режут на брикеты с таким поперечным сечением, которое воспроизводит или близко к размеру пластины, которую будут использовать для изготовления фотоэлемента, и брикеты распиливают или как-то режут на такие пластины. Полученный таким образом поликристаллический кремний представляет собой агломерат кристаллических зерен, и в пластинах, полученных из него, ориентация зерен относительно друг друга

совершенно беспорядочна.

Беспорядочная ориентация зерен либо в традиционном мульти- или поликристаллическом кремнии затрудняет текстурирование поверхности полученной пластины. Текстурирование используют для повышения эффективности фотоэлемента путем уменьшения отражения и увеличения поглощения энергии света поверхностью элемента. Кроме того, «уступы», которые образуются на границах зерен традиционного поликристаллического кремния, создают тенденцию к зарождению структурных дефектов в виде кластеров или рядов дислокаций. Считается, что эти дислокации и примеси, которые они стремятся к себе привлечь, вызывают быструю рекомбинацию носителей электрического заряда в работающем фотоэлементе, изготовленном из традиционного поликристаллического кремния. Это может снизить эффективность такого элемента. Фотоэлементы из такого поликристаллического кремния обычно менее эффективны по сравнению с эквивалентными фотоэлементами из монокристаллического кремния, даже принимая во внимание радиальное распределение дефектов в монокристаллическом кремнии, полученном известными способами. Однако благодаря сравнительной простоте и меньшим затратам на получение традиционного поликристаллического кремния, а также эффективной пассивации дефектов при работе фотоэлемента, поликристаллический кремний является более широко используемой формой кремния при изготовлении фотоэлементов.

Предшествующие методики литья включали использование для роста кристаллов тигля с «холодной стенкой». Термин «холодная стенка» означает, что индукционные катушки, расположенные на стенках или внутри тигля, охлаждаются водой и могут быть также щелевыми, так что обычно остаются при температуре ниже 100°C. Стенки тигля можно расположить в тесной близости между катушками и подачей сырья. Материал стенок тигля не является конкретно термически изолированным и поэтому может оставаться в термическом равновесии с охлажденными катушками. Поэтому нельзя утверждать, что нагревание кремния происходит в результате излучения от стенок тигля, т.к. индуктивное нагревание кремния в тигле означает, что кремний нагревается прямо индуцированным в нем током. Таким образом, стенки тигля остаются при температуре ниже температуры плавления кремния и могут рассматриваться как «холодные» относительно расплавленного кремния. При отверждении индуктивно нагретого расплавленного кремния эти холодные стенки тигля действуют в качестве теплоотвода. Слиток быстро охлаждается путем передачи тепла к холодным стенкам. Поэтому начальный фронт отверждения быстро становится практически искривленным, а образование центров кристаллизации по бокам слитка и рост диагонально по отношению к центру слитка делает безрезультатной любую попытку сохранить вертикальный и геометрически упорядоченный процесс кристаллизации или практически плоский фронт отверждения.

Ввиду сказанного выше существует необходимость в создании улучшенной формы кремния, которую можно было бы использовать для изготовления фотоэлементов. Существует также необходимость получения кремния более быстрым и менее дорогим способом, чем те, которые использовали ранее для получения монокристаллического кремния. Настоящее изобретение предлагает такой кремний и такие способы.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Использованный здесь термин «монокристаллический кремний» относится к массиву монокристаллов кремния с одной преимущественной ориентацией кристаллов. Кроме того, традиционный поликристаллический кремний относится к

кристаллическому кремнию с распределением зерен по размеру в сантиметровом диапазоне с беспорядочно ориентированными кристаллами в этом массиве кремния.

Далее, использованный здесь термин «поликристаллический кремний» относится к кристаллическому кремнию с размером зерен порядка микрона и множественной ориентацией зерен в данном массиве кремния. Например, зерна обычно имеют размеры в среднем примерно от субмикронных до субмиллиметровых (например, отдельные зерна могут быть не видны невооруженным глазом) при беспорядочной ориентации зерен в массиве.

Далее, использованный здесь термин «почти монокристаллический кремний» относится к массиву кристаллического кремния с одной преимущественной ориентацией кристаллов в более чем 50 об.% массива, где, например, почти монокристаллический кремний может представлять собой массив монокристаллического кремния рядом с поликристаллической областью, или он может представлять собой большой сплошной кристалл кремния, который частично или полностью содержит более мелкие кристаллы кремния других кристаллических ориентаций, причем более мелкие кристаллы составляют не более 50% общего объема. Предпочтительно, чтобы почти кристаллический кремний мог содержать более мелкие кристаллы, которые составляют не более 25% общего объема. Более предпочтительно, чтобы почти кристаллический кремний мог содержать более мелкие кристаллы, которые составляли бы не более 10% общего объема. Еще более предпочтительно, чтобы почти кристаллический кремний содержал более мелкие кристаллы, которые составляли бы не более 5% общего объема.

Однако использованный здесь термин «геометрически упорядоченный поликристаллический кремний» (далее сокращаемый до «геометрический поликристаллический кремний») относится к кристаллическому кремнию согласно вариантам настоящего изобретения с геометрически упорядоченным распределением зерен по размерам в сантиметровом диапазоне, при котором бóльшая часть упорядоченных кристаллов находится в массиве кремния. Например, в геометрическом поликристаллическом кремнии каждое зерно обычно имеет среднюю величину поперечного сечения примерно 0.25-2500 $см^2$ и такую высоту, как высота массива кремния, например высота может быть равна размеру массива кремния, перпендикулярному плоскости поперечного сечения, причем ориентация зерна в массиве геометрически упорядоченного поликристаллического кремния регулируется предварительно заданными ориентациями. Форма поперечного сечения зерна, которое перпендикулярно высоте или длине зерна в геометрическом поликристаллическом кремнии, обычно бывает такой же, как форма затравочного кристалла или части затравочного кристалла, на котором оно образовалось. Предпочтительно, чтобы форма поперечного сечения зерна была полигональной. Предпочтительно, чтобы углы полигональных зерен соответствовали сочленению трех разных зерен. Хотя предпочтительно, чтобы каждое зерно в массиве геометрически упорядоченного поликристаллического кремния содержало сплошной кристалл одной ориентации по зерну, одно или несколько зерен могут также содержать небольшое количество кристаллов кремния разной ориентации. Например, каждое такое зерно может частично или полностью содержать более мелкие кристаллы кремния с другими ориентациями, причем такие более мелкие кристаллы составляют не более 25% общего объема зерна, предпочтительно не более 10% общего объема зерна, предпочтительнее не более 5% общего объема зерна, еще предпочтительнее не более 1% общего объема зерна и еще предпочтительнее не

более 0.1% общего объема зерна.

Согласно данному реализованному и подробно описанному изобретению предложен способ получения литого кремния, включающий: приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде с одной или несколькими боковыми стенками, нагретыми по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере с одной охлаждаемой стенкой, и формирование твердого массива монокристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения по меньшей мере по 10 см каждое, путем охлаждения расплавленного кремния при контроле кристаллизации, причем формирование включает образование границы раздела твердой фазы и жидкости на ребре расплавленного кремния, которое по меньшей мере сначала параллельно по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, и границу раздела регулируют во время охлаждения таким образом, чтобы она перемещалась в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой. Предполагается, что одна из стенок тигля может быть дном тигля.

Согласно одному варианту настоящего изобретения предложен способ получения литого кремния, включающий: помещение геометрически упорядоченного множества затравочных кристаллов монокристаллического кремния по меньшей мере на одну поверхность тигля с одной или несколькими боковыми стенками, нагретыми по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой, причем геометрически упорядоченное расположение включает плотноупакованные многогранники; приведение расплавленного кремния в контакт с геометрически упорядоченным расположением затравочных кристаллов монокристаллического кремния и формирование твердого массива монокристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения по меньшей мере по 10 см каждое, путем охлаждения расплавленного кремния при контроле кристаллизации, причем формирование включает образование границы раздела твердой фазы и жидкости по ребру расплавленного кремния, параллельному по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, и границу раздела регулируют во время охлаждения таким образом, чтобы она перемещалась в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предложен способ получения литого кремния, включающий: размещение множества затравочных кристаллов монокристаллического кремния предварительно заданным образом по меньшей мере на двух поверхностях тигля; приведение расплавленного кремния в контакт с затравочными кристаллами монокристаллического кремния и формирование твердого массива монокристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния по меньшей мере на двух поверхностях тигля при регулировании кристаллизации, причем формирование включает регулирование границы раздела твердой фазы и жидкости по ребру расплавленного кремния во время охлаждения таким образом, чтобы она перемещалась в том направлении, в котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере двумя поверхностями тигля.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается способ получения литого кремния, включающий: приведение источника кремния в контакт по

меньшей мере с одним затравочным кристаллом монокристаллического кремния по меньшей мере на одной поверхности; нагревание источника кремния и по меньшей мере одного затравочного кристалла монокристаллического кремния до температуры плавления кремния; регулировку нагревания таким образом, чтобы по меньшей мере один затравочный кристалл монокристаллического кремния не расплавился полностью, причем регулировка включает поддержание ΔT на уровне примерно 0.1°C/мин или менее при измерении на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния во всем тигле, и формирование твердого массива монокристаллического кремния путем охлаждения кремния, как только частично расплавится по меньшей мере один затравочный кристалл монокристаллического кремния.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается способ получения литого кремния, включающий: размещение геометрически упорядоченного множества затравочных кристаллов монокристаллического кремния по меньшей мере на одной поверхности в тигле, причем геометрически упорядоченное расположение включает плотноупакованные многогранники; приведение источника кремния в контакт с множеством затравочных кристаллов монокристаллического кремния по меньшей мере на одной поверхности; нагревание источника кремния и множества затравочных кристаллов монокристаллического кремния до температуры плавления кремния; регулировку нагревания таким образом, чтобы множество затравочных кристаллов не расплавилось полностью, путем поддержания ΔT на уровне примерно 0.1°C/мин или менее при измерении на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния во всем тигле, и, как только по меньшей мере один затравочный кристалл монокристаллического кремния частично расплавится, формирование твердого массива монокристаллического кремния путем охлаждения кремния.

Согласно следующему варианту настоящего изобретения предлагается также способ получения литого кремния, включающий: размещение множества затравочных кристаллов монокристаллического кремния предварительно заданным образом по меньшей мере на двух поверхностях тигля; приведение расплавленного кремния в контакт с множеством затравочных кристаллов монокристаллического кремния по меньшей мере на двух поверхностях; нагревание источника кремния и множества затравочных кристаллов монокристаллического кремния до температуры плавления кремния; регулировку нагревания таким образом, чтобы множество затравочных кристаллов не расплавилось полностью путем поддержания ΔT на уровне примерно 0.1°C/мин или менее при измерении на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния во всем тигле, и формирование твердого массива монокристаллического кремния путем охлаждения кремния, как только частично расплавится по меньшей мере один затравочный кристалл монокристаллического кремния.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается способ получения литого кремния, включающий: приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде с одной или несколькими боковыми стенками, нагретыми по меньшей мере до температуры плавления кремния, причем по меньшей мере один затравочный кристалл кремния расположен так, что он покрывает всю или практически всю поверхность сосуда, и формирование твердого массива монокристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 10

см, путем охлаждения расплавленного кремния при регулировании кристаллизации.

Согласно варианту настоящего изобретения предлагается массив сплошного монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных примесей и дефектов и имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение величиной по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается массив сплошного монокристаллического кремния с концентрацией углерода примерно от 2×10^{16} атомов/см^3 до примерно 5×10^{17} атомов/см^3, концентрацией кислорода, не превышающей 5×10^{17} атомов/см^3, концентрацией азота по меньшей мере 1×10^{15} атомов/см^3 и имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается массив сплошного литого монокристаллического кремния по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 35 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается солнечная батарея, включающая: пластину из массива сплошного монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных примесей и дефектов, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательно по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается солнечная батарея, содержащая: пластину из массива сплошного литого монокристаллического кремния, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательно по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается также солнечная батарея, содержащая: пластину из сплошного литого монокристаллического кремния, изготовленную из массива сплошного литого монокристаллического кремния, причем пластина имеет по меньшей мере одно измерение примерно 50 мм, а массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательно по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается пластина, содержащая: кремний из массива сплошного литого монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных примесей и дефектов, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается пластина, содержащая: кремний из массива сплошного литого монокристаллического кремния, причем пластина имеет по меньшей мере одно измерение по меньшей мере

примерно 50 мм и массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается способ получения литого кремния, включающий: приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде с одной или несколькими боковыми стенками, нагретыми по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой и формирование твердого массива почти кристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния при контроле кристаллизации, причем формирование включает образование границы раздела твердой фазы и жидкости по ребру расплавленного кремния, которая по меньшей мере сначала параллельна по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, причем граница раздела регулируется во время охлаждения таким образом, чтобы она перемещалась в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается способ получения литого кремния, включающий: приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом в сосуде с одной или несколькими боковыми стенками, нагретыми по меньшей мере до температуры плавления кремния, причем по меньшей мере один затравочный кристалл кремния расположен так, что покрывает всю или практически всю поверхность сосуда, и формирование твердого массива почти монокристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния при регулировке кристаллизации.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается массив почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных примесей и дефектов и имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается массив почти монокристаллического кремния с концентрацией углерода примерно от 2×10^{16} атомов/см^3 до примерно 5×10^{17} атомов/см^3, концентрацией кислорода, не превышающей 5×10^{17} атомов/см^3, концентрацией азота по меньшей мере 1×10^{15} атомов/см^3, имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается также массив литого почти монокристаллического кремния по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 35 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается также солнечная батарея, включающая: пластину из массива почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных примесей и дефектов, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательно по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается также солнечная батарея, включающая: пластину из массива литого почти монокристаллического кремния, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательно по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предлагается пластина, содержащая: кремний, состоящий из массива почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных примесей и дефектов, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно другому варианту настоящего изобретения также предлагается пластина, содержащая: кремний, состоящий из массива литого почти монокристаллического кремния, причем пластина имеет по меньшей мере одно измерение по меньшей мере примерно 50 мм и массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается также солнечная батарея, включающая: пластину, вырезанную из массива сплошного монокристаллического кремния, практически не содержащего радиально распределенных дефектов, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательно по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается также солнечная батарея, включающая: пластину, вырезанную из массива сплошного литого монокристаллического кремния, практически не содержащего радиально распределенных дефектов, причем массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательный тыльный слой; один или несколько необязательных пассивирующих слоев и множество электропроводящих контактов по меньшей мере на одной поверхности пластины.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения предлагается также солнечная батарея, включающая: пластину из сплошного монокристаллического кремния, вырезанную из массива сплошного монокристаллического кремния и практически не содержащую радиально распределенных дефектов, причем пластина имеет по меньшей мере одно измерение по меньшей мере примерно 40 мм и массив имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см; p-n переход в пластине; необязательно противоотражательное покрытие на поверхности пластины; необязательный тыльный слой, один или несколько необязательных пассивирующих слоев и множество электропроводящих контактов по меньшей мере на одной поверхности пластины.

Согласно еще одному варианту настоящего изобретения почти монокристаллический кремний, полученный согласно изобретению, может содержать до 5 об.% более мелких кристаллов кремния с другими ориентациями кристаллов.

Согласно другому варианту настоящего изобретения предпочтительно, чтобы почти монокристаллический кремний, полученный согласно изобретению, содержал до 1 об.% более мелких кристаллов кремния с другими ориентациями кристаллов. Еще более предпочтительно согласно другому варианту настоящего изобретения, чтобы почти монокристаллический кремний, полученный согласно изобретению, содержал до 0.1 об.% более мелких кристаллов кремния с другими ориентациями кристаллов.

Дополнительные особенности и преимущества изобретения можно будет найти в последующем описании, и они будут очевидны из описания или будут проверены на практике вариантов изобретения. Особенности и другие преимущества изобретения можно будет осмыслить и осуществить в структурах полупроводниковых устройств, способах и производственной аппаратуре, которые особенно акцентировались в приведенном описании и формуле, а также приложенных чертежах.

Следует понимать, что как приведенное выше общее описание, так и последующее подробное описание служат примерами для разъяснения заявленного изобретения. Это изобретение также включает кремний, полученный способами, описанными и заявленными здесь, а также пластину и солнечные батареи, изготовленные из такого кремния.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

В сопровождающих чертежах, которые вставлены как часть данного описания, проиллюстрированы варианты изобретения, и вместе с описанием они служат для разъяснения особенностей, преимуществ и принципов изобретения. На чертежах:

на фиг.1 приведен пример расположения затравок кремния на дне тигля согласно варианту настоящего изобретения;

на фиг.2 проиллюстрирован другой пример расположения затравок кремния на дне и боковых поверхностях тигля согласно варианту настоящего изобретения;

на фиг.3A-C показан пример расположения в тигле для отливки геометрически упорядоченного поликристаллического кремния согласно варианту настоящего изобретения;

на фиг.4 приведен другой пример расположения в тигле для отливки геометрически упорядоченного поликристаллического кремния согласно варианту настоящего изобретения;

на фиг.5 проведен пример плотноупакованного ряда гексагональных кристаллов согласно варианту настоящего изобретения;

на фиг.6 приведен пример расположения ряда многогранников с ромбоидальными или треугольными пустотами согласно варианту настоящего изобретения;

на фиг.7 показан пример способа по варианту настоящего изобретения, и

на фиг.8A-G и 9 приведены примеры способов литья монокристаллического или геометрически упорядоченного поликристаллического кремния согласно вариантам настоящего изобретения.

ОПИСАНИЕ ВАРИАНТОВ

Теперь подробно рассмотрим варианты настоящего изобретения, примеры которых проиллюстрированы сопровождающими чертежами. По возможности на всех чертежах будут использованы одни и те же или близкие номера ссылок, относящиеся к одним и тем же или похожим частям.

В вариантах, соответствующих данному изобретению, кристаллизацию расплавленного кремния проводят способами литья с использованием одного или нескольких затравочных кристаллов. Показано, что такие способы литья позволяют регулировать размер, форму и ориентацию зерен кристаллов в литом массиве

кристаллизующегося кремния. Использованный термин «литой» означает, что кремний получают путем охлаждения расплавленного кремния в форме или сосуде с расплавленным кремнием. Поскольку жидкость, такая как расплавленный кремний, будет принимать форму сосуда, в котором она находится, предполагается, что расплавленный кремний можно также охлаждать при ограничении объема расплавленного кремния любыми способами, а не только формой или сосудом. Например, кремний можно получать путем отверждения в тигле, где отверждение инициируют по меньшей мере на одной стенке тигля, а не путем введения в расплав постороннего предмета. Тигель может иметь любую подходящую форму, такую как чашка, цилиндр или коробка. Таким образом, способ кристаллизации расплавленного кремния согласно настоящему изобретению не регулируется путем «вытягивания» бульки или ленты. Далее, в соответствии с вариантом настоящего изобретения форма, сосуд или тигель содержат по меньшей мере одну поверхность «горячей стенки» в контакте с расплавленным кремнием. Использованный термин «горячая стенка» относится к поверхности, которая имеет ту же или более высокую температуру, что и температура расплавленного кремния, с которым она контактирует. Предпочтительно, чтобы горячая стенка оставалась неподвижной в ходе обработки кремния.

В соответствии с вариантами данного изобретения кристаллизованный кремний может быть либо сплошным монокристаллическим, почти монокристаллическим или сплошным геометрически упорядоченным поликристаллическим с регулируемой ориентацией зерен. Использованный термин «сплошной монокристаллический кремний» относится к монокристаллам кремния, когда массив кремния является массивом однородного монокристаллического кремния, а не более мелкими кусочками кремния, соединенными вместе с образованием более крупного куска кремния. Кроме того, использованный здесь термин «сплошной геометрический поликристаллический кремний» относится к геометрически упорядоченному поликристаллическому кремнию, в котором массив кремния представляет собой один однородный массив геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, а не более мелкие кусочки кремния, соединенные вместе с образованием более крупного куска кремния.

В соответствии с вариантами настоящего изобретения кристаллизацию можно проводить путем помещения нужной комбинации «затравок» кристаллического кремния, например, на дно сосуда, такого как кварцевый тигель, который может вместить расплавленный кремний. Использованный термин «затравка» относится к кусочку кремния предпочтительной геометрической формы и нужной кристаллической структуры, в котором по меньшей мере одно поперечное сечение предпочтительно имеет геометрически правильную, предпочтительно многогранную, форму и предпочтительно имеет сторону, которая соответствует поверхности сосуда, в который его можно поместить. Такая затравка может быть либо куском монокристаллического кремния, либо геометрически упорядоченным поликристаллическим кремнием, например листом или горизонтальным срезом или полученным как-то иначе куском слитка монокристаллического кремния. В соответствии с настоящим изобретением затравка может иметь верхнюю поверхность, параллельную нижней поверхности, хотя это и не обязательно. Например, затравка может быть куском кремния размером примерно 2-3000 мм. Например, затравка может иметь размер 10-300 мм. Кусок кремния может иметь толщину примерно 1-1000 мм, предпочтительно примерно 5-50 мм. Подходящий размер и форма затравки могут

быть выбраны в целях удобства и расположения. Расположение, которое будет более подробно описано ниже, включает размещение затравочных кристаллов кремния в предварительно заданной геометрической ориентации или способе по отношению, например, ко дну или к поверхности одной или нескольких боковых сторон и дна тигля. Предпочтительно, чтобы затравка или затравки покрывали всю поверхность тигля, рядом с которой они размещены, с тем чтобы при перемещении фронта отверждения в результате роста затравочного кристалла в сторону от затравок полный размер поперечного сечения тигля оставался в виде кристалла соответствующей геометрии.

Затем расплавленному кремнию дают остывать и кристаллизоваться в присутствии затравок, предпочтительно таким образом, чтобы при охлаждении расплавленного кремния кристаллизация расплавленного кремния начиналась на уровне или ниже первоначальной вершины твердых затравок и протекала в сторону, предпочтительно вверх от затравок. Сначала граница раздела твердой фазы и жидкости на ребре расплавленного кремния будет соответствовать охлаждаемой поверхности сосуда, например поверхности тигля, в который его заливают. Согласно вариантам данного изобретения границу раздела жидкости и твердой фазы между расплавленным кремнием и закристаллизованным кремнием можно поддерживать практически плоской в течение части стадии, например на начальной части, в стадии отверждения или в течение всего процесса литья. В варианте изобретения границу раздела твердой фазы и жидкости на каждом ребре расплавленного кремния регулируют в ходе охлаждения так, чтобы она перемещалась в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и охлаждаемой поверхностью тигля, хотя предпочтительно поддерживать границу раздела твердой фазы и жидкости практически плоской.

Поэтому в соответствии с настоящим изобретением фронт отверждения может быть параллельным охлаждаемой поверхности сосуда. Например, в тигле с плоским дном фронт отверждения может оставаться практически плоским, а граница раздела твердой фазы и жидкости будет иметь регулируемый профиль. Границу раздела твердой фазы и жидкости можно регулировать таким образом, чтобы радиус ее кривизны уменьшался по мере удаления от края к центру. Альтернативно, границу раздела твердой фазы и жидкости можно регулировать, поддерживая средний радиус кривизны, равный по меньшей мере половине ширины сосуда. Кроме того, твердая фаза может иметь слегка выпуклую границу раздела с радиусом кривизны по меньшей мере примерно в четыре раза больше ширины сосуда. Например, граница раздела твердой фазы и жидкости может иметь радиус кривизны в целом более 2 м в тигле с поверхностью 0.7 $м^2$, он может быть более чем вдвое больше горизонтального размера тигля и предпочтительно примерно в 8-16 раз больше горизонтального размера тигля.

Согласно вариантам настоящего изобретения можно получить твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, предпочтительно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 20 см, например сторону по меньшей мере примерно 20 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см. Предпочтительно получить твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 30 см, например сторону по меньшей мере примерно 30 см, и третье измерение по меньшей мере

примерно 10 см. Более предпочтительно, чтобы полученный твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, имел по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см, например сторону по меньшей мере примерно 35 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, который имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 40 см, например сторону по меньшей мере примерно 40 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, который имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 50 см, например сторону по меньшей мере примерно 50 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, который имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 60 см, например сторону по меньшей мере примерно 60 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, который имеет по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 70 см, например сторону по меньшей мере примерно 70 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Согласно вариантам настоящего изобретения можно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 20 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см. Предпочтительно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 30 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см. Более предпочтительно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов и/или примесей, имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см. Еще более предпочтительно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов и/или примесей, имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 40 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Еще более предпочтительно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов и/или примесей, имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 50 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Еще более предпочтительно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов

и/или примесей, имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 60 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см. Еще более предпочтительно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов и/или примесей, имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 70 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см.

Верхний предел горизонтального размера слитка кремния, полученного согласно вариантам настоящего изобретения, определяется только технологией литья и изготовления тигля, а не самим предлагаемым способом. Согласно данному изобретению можно получить слитки с площадью поперечного сечения по меньшей мере 1 $м^2$ и до 4-8 $м^2$. Аналогично верхний предел высоты слитка может быть связан с более длительными циклами, а не с фундаментальными особенностями способа литья. Возможна высота слитка до примерно 50-80 см. Таким образом, в соответствии с данным изобретением массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния можно с успехом вырастить до размера с поперечным сечением примерно 66 см × 66 см при объеме прямоугольного твердого куска сплошного монокристаллического кремния по меньшей мере 33750 $см^3$. Кроме того, согласно настоящему изобретению предпочтительно получать твердый массив литого сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния по меньшей мере с двумя измерениями, каждое из которых соответствует внутренним размерам сосуда для литья, и третьим измерением, равным высоте слитка. Например, если литой массив монокристаллического кремния имеет форму куба или прямоугольника, приведенные измерения относятся к длине, ширине и высоте таких массивов.

Аналогично можно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 20 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Более предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 30 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Еще более предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Еще более предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 40 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Еще более предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 50 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Еще более предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два

измерения, каждое по меньшей мере примерно по 60 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Еще более предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 70 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 5 см. Таким образом, в соответствии с данным изобретением массив сплошного геометрически упорядоченного поликристаллического кремния можно с успехом вырастить до размера с поперечным сечением примерно 66 см × 66 см при объеме прямоугольного твердого куска сплошного геометрически упорядоченного поликристаллического кремния по меньшей мере 33750 $см^3$. Кроме того, согласно настоящему изобретению предпочтительно получить твердый массив литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния по меньшей мере с двумя измерениями, каждое из которых соответствует внутренним размерам сосуда для литья. Например, если литой массив геометрически упорядоченного поликристаллического кремния имеет форму куба или прямоугольника, приведенные измерения относятся к длине, ширине и высоте таких массивов.

Путем проведения кристаллизации расплавленного кремния по способам данного изобретения можно получить литой кремний с определенными, а не беспорядочными границами зерен и определенными размерами зерен. Кроме того, путем выстраивания затравок таким образом, что все они ориентированы одинаково относительно друг друга, например так, чтобы направление оси (100) было перпендикулярно дну тигля, а направление (110) было параллельно одной из сторон тигля с прямоугольным или квадратным поперечным сечением, можно получить большие массивы литого кремния, который представляет собой полностью или почти полностью монокристаллический кремний, в котором направление оси такое же, как у затравок. Аналогично другие направления осей могут быть перпендикулярными дну тигля. Кроме того, в соответствии с вариантом изобретения затравки можно разместить таким образом, чтобы любое общее направление осей было перпендикулярно дну тигля.

В случае когда монокристаллический кремний получают традиционным способом вытягивания цилиндрической отливки из резервуара с расплавленным кремнием, например способами CZ или FZ, полученный монокристаллический кремний содержит радиально распределенные примеси и дефекты, такие как спиральные (образованные из собственных дефектов, таких как вакансии и междоузельные атомы) и OSF кольцевые дефекты. Спиральные дефекты представляют собой междоузельные атомы кремния или вакансии либо в изолированной, либо в кластерной форме. Такие спиральные дефекты можно определить методами рентгеновской топографии как «спирали» в кремнии. Их также можно определить после избирательного кислотного травления кремния для визуализации дефектов.

Согласно традиционным способам CZ или FZ распределение атомов кислорода в кремнии и дефектов, обусловленных этими атомами кислорода, является радиальным. Это означает, что они имеют тенденцию образовывать кольца, спирали или наплывы, симметричные относительно центральной оси. Дефекты в виде колец OSF являются конкретными примерами, в которых нанометровые атомы кислорода вызывают дефекты упаковки в цилиндрической полосе в слитке монокристаллического кремния, полученного вытягиванием, или отливке кремния, что приводит к образованию полос круговых дефектов на пластинах, сделанных из такого кремния. Такие полосы можно наблюдать на кремнии после избирательного кислотного травления.

Как спиральные дефекты, так и кольцевые дефекты OSF наблюдаются в отливках монокристаллического кремния при вытягивании цилиндрической булки из резервуара расплавленного кремния, например, традиционными способами CZ или FZ благодаря вращательной симметрии способа вытягивания, аксиальным термическим градиентам и вращению, присущему этому способу. Напротив, кремний можно получить способом литья согласно вариантам изобретения, при котором не образуются такие спиральные дефекты и кольцевые дефекты OSF. Это обусловлено тем, что инкорпорирование дефектов во время литья может быть реально беспорядочным на растущей поверхности раздела, на которую не влияет вращение, в массиве кремния, не обладающем цилиндрической симметрией, и в рамках способа, при котором во время отверждения и охлаждения изотермы являются практически плоскими по слитку.

Что касается концентраций примесей легких элементов в кремнии, выращенном разными способами, характеристическими считаются следующие концентрации, приведенные в Таблице 1.

Таблица 1

	Концентрация (атомов/см^3)		
	Кислород	Углерод	Азот
Зонная плавка	$<1\times10^{16}$	$<1\times10^{16}$	$<1\times10^{14}$
Метод Чохральского	2×10^{17} - $\times10^{18}$	$<1\times10^{16}$	$<5\times10^{14}$
Литье	$2\text{-}3\times10^{17}$	$2\times10^{16}\text{-}5\times10^{17}$	$>1\times10^{15}$

Часть слитков CZ можно получить с концентрацией кислорода всего 5×10^{17} атомов/см^3, но не меньше. Концентрацию углерода и азота в слитках FZ и CZ можно увеличить путем интенсивного легирования, но легирование не превышало предела растворимости в твердой фазе, возможного в таких методиках (как это происходит с литым материалом), и легированные слитки не получали размером более 20 см в диаметре. Напротив, литые слитки обычно пересыщены углеродом и азотом из-за антиадгезионных покрытий и конструкции горячей зоны в печи. В результате благодаря жидкофазной инициации и роста кристаллов везде образуются осажденные нитриды и карбиды. Кроме того, согласно вариантам данного изобретения были изготовлены литые слитки монокристаллов с указанными выше концентрациями примесей и размерами до 50×50×20 см^3 и 60×60×5 см^3. Эти размеры являются только примерами и не служат верхними пределами для способов литья в данном изобретении.

Например, относительно концентраций примесей в слитке кремния согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы концентрация растворенного углерода составляла примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3 (а именно, от примерно 1×10^{17} атомов/см^3 до примерно 5×10^{17} атомов/см^3), концентрация растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрация растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Согласно вариантам настоящего изобретения предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, который имел бы по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 20 см, например сторону примерно 20 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно 1-

5×10^{15} атомов/см^3.

Предпочтительно получать массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 30 см, например со стороной по меньшей мере примерно 30 см, и третьим измерением по меньшей мере примерно 10 см, при концентрации растворенного углерода примерно 1-5×10^{17} атомов/см^3, концентрации растворенного кислорода примерно 2-3×10^{17} атомов/см^3 и концентрации растворенного азота примерно 1-5×10^{15} атомов/см^3. Более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно 35 см, например со стороной по меньшей мере примерно 35 см, и третьим измерением по меньшей мере примерно 10 см, при концентрации растворенного углерода примерно 1-5×10^{17} атомов/см^3, концентрации растворенного кислорода примерно 2-3×10^{17} атомов/см^3 и концентрации растворенного азота примерно 1-5×10^{15} атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 40 см, например со стороной по меньшей мере примерно 40 см, и третьим измерением по меньшей мере примерно 20 см, при концентрации растворенного углерода примерно 1-5×10^{17} атомов/см^3, концентрации растворенного кислорода примерно 2-3×10^{17} атомов/см^3 и концентрации растворенного азота примерно 1-5×10^{15} атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 50 см, например со стороной по меньшей мере примерно 50 см, и третьим измерением по меньшей мере примерно 20 см, при концентрации растворенного углерода примерно 1-5×10^{17} атомов/см^3, концентрации растворенного кислорода примерно 2-3×10^{17} атомов/см^3 и концентрации растворенного азота примерно 1-5×10^{15} атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 60 см, например со стороной по меньшей мере примерно 60 см, и третьим измерением по меньшей мере примерно 20 см, при концентрации растворенного углерода примерно 1-5×10^{17} атомов/см^3, концентрации растворенного кислорода примерно 2-3×10^{17}атомов/см^3 и концентрации растворенного азота примерно 1-5×10^{15} атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать твердый массив монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, предпочтительно литого, по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 70 см, например со стороной по меньшей мере примерно 70 см, и третьим измерением по меньшей мере примерно 20 см, при концентрации растворенного углерода примерно 1-5×10^{17} атомов/см^3, концентрации растворенного кислорода примерно 2-3×10^{17} атомов/см^3 и концентрации растворенного азота примерно 1-5×10^{15} атомов/см^3.

Согласно вариантам настоящего изобретения можно получить массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов

и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 20 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Предпочтительно получать массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 30 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Более предпочтительно получать массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 35 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 10 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 40 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 50 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 60 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3. Еще более предпочтительно получать массив сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащий или практически не содержащий радиально распределенных дефектов и/или примесей, предпочтительно имеющий по меньшей мере два измерения,

каждое по меньшей мере примерно по 70 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см, с концентрацией растворенного углерода примерно $1\text{-}5\times10^{17}$ атомов/см^3, концентрацией растворенного кислорода примерно $2\text{-}3\times10^{17}$ атомов/см^3 и концентрацией растворенного азота примерно $1\text{-}5\times10^{15}$ атомов/см^3.

Верхний предел горизонтального размера слитка кремния, полученного согласно вариантам данного изобретения, определяется только технологией литья и изготовления тигля, а не самим предлагаемым способом. Согласно настоящему изобретению предпочтительно получать твердый массив литого сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, содержащего указанные выше концентрации примесей, который может иметь по меньшей мере два измерения, каждое из которых соответствует внутренним размерам сосуда для литья, и третье измерение, равное высоте слитка. Например, если литой массив монокристаллического кремния имеет форму куба или прямоугольника, приведенные измерения относятся к длине, ширине и высоте таких массивов.

Затравки, используемые в способах литья согласно вариантам изобретения, могут быть любой нужной формы и размера, в том числе кусками подходящей геометрической формы монокристаллического кремния, почти монокристаллического кремния или геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, такими как куски кремния квадратной, прямоугольной, гексагональной, ромбоидальной или шестиугольной формы. Они могут иметь форму, удобную для укладки, с тем чтобы их можно было разместить или «уложить» ребро-к-ребру нужным образом по дну тигля. Также в соответствии с вариантами изобретения затравки можно помещать на одну или несколько, в том числе на все стороны тигля. Такие затравки можно получить, например, путем разрезания источника кристаллического кремния, такого как слиток монокристаллического кремния, на куски нужной формы. Такие затравки можно получить путем отрезания их от образца либо сплошного монокристаллического, почти кристаллического или сплошного геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, полученного по способу вариантов данного изобретения, так что затравки для использования в последующих процессах литья можно изготовить начальным способом литья. Таким образом, например, лист либо сплошного монокристаллического, либо почти монокристаллического кремния, вырезанный или полученный иначе из слитка сплошного монокристаллического или почти монокристаллического кремния, может служить матрицей для последующего литья монокристаллического или почти монокристаллического кремния. Такой затравочный кристалл может быть такого размера и формы или почти такого размера и формы, как сторона, например дно, тигля или другого сосуда, в который помещают затравку. В целях монокристаллического литья предпочтительно иметь по возможности несколько затравок, чтобы во избежание внедрения дефектов покрыть дно тигля. Таким образом, затравка или затравки могут быть такого размера и формы или почти такого размера и формы, как одна или несколько сторон, таких как дно тигля или другого сосуда, в который помещают затравку или затравки для осуществления способа литья согласно данному изобретению.

Далее будут описаны способы и аппаратура для получения кремния согласно некоторым вариантам данного изобретения. Однако следует понимать, что это не единственные способы получения кремния согласно принципам изобретения.

На ФИГ.1 затравки 100 помещают на дно тигля, имеющего дно и боковые стенки 110, например кварцевого тигля, таким образом, чтобы они тесно примыкали друг к другу, будучи ориентированы одинаково, с образованием большого листа 120 с

непрерывной ориентацией. Альтернативно, они плотно примыкают без предварительно заданной ориентации с образованием специфических границ зерен, чтобы конечный кремний содержал зерна выбранного размера. Т.е. при литье геометрически упорядоченного поликристаллического кремния размер поперечного сечения и предпочтительно форма поперечного сечения полученного закристаллизованного поликристаллического кремния будут такими же или приблизительно такими же, как у затравочных кристаллов, и высота зерна будет равна размеру кремния, перпендикулярному поперечному сечению. Если в качестве кристалла или кристаллов затравки при литье геометрически упорядоченного поликристаллического кремния используют затравочный кристалл геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, например лист геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, вырезанный или иначе полученный из слитка геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, размер поперечного сечения зерна и предпочтительно форма поперечного сечения зерен полученного геометрически упорядоченного поликристаллического кремния будут приблизительно такими же, как у зерен затравочного кристалла или кристаллов геометрически упорядоченного поликристаллического кремния. Таким образом, лист геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, вырезанный или иначе полученный из слитка геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, может быть «затравочным кристаллом геометрически упорядоченного поликристаллического кремния» (также называемый «затравочным кристаллом геометрически упорядоченного поликристаллического кремния») и может функционировать в качестве матрицы для последующего литья геометрически упорядоченного поликристаллического кремния. Такой затравочный кристалл может иметь такой размер и форму или практически такой же размер и форму, как и сторона, например дно, тигля или другого сосуда, в который помещена затравка. При использовании такого затравочного кристалла в способе данного изобретения полученный геометрически упорядоченный поликристаллический кремний будет предпочтительно состоять из кристаллических зерен, которые имеют такие же или практически такие же размеры и форму поперечного сечения, как у зерен затравки.

Предпочтительно размещать и укладывать затравки 100 так, чтобы покрыть практически все дно тигля 110. Также предпочтительно, чтобы тигель 110 имел противоадгезионное покрытие, например, из оксида кремния, нитрида кремния или жидкого герметика, с тем чтобы облегчить удаление закристаллизованного кремния из тигля 110. Кроме того, затравки могут представлять собой лист или листы монокристаллического кремния с нужной ориентацией кристаллов толщиной примерно 3-100 мм. Хотя на ФИГ.1 показаны конкретные число и размер затравок 100, специалисту в данной области будет очевидно, что как число, так и размер затравок можно увеличить или уменьшить в зависимости от применения.

На ФИГ.2 показано, что затравки 100 можно также поместить на одну или несколько боковых стенок 130, 140 тигля 110. Затравки 100 можно поместить на все четыре стенки тигля 110, хотя для иллюстрации затравки 100 показаны только на стенках 130, 140. Для облегчения роста кристаллов предпочтительно, чтобы затравки 100, помещенные на любой из четырех стенок тигля 110, были столбчатыми. Предпочтительно, чтобы каждая столбчатая затравка, помещенная на любую из четырех стенок тигля 110, имела ту же ориентацию зерен, что и затравка, помещенная ниже нее на поверхности дна тигля 110. В случае роста геометрически упорядоченного поликристаллического кремния такое размещение столбчатых затравок будет

облегчать рост зерен геометрически упорядоченного поликристаллического кремния на высоту тигля 110.

Кроме того, из ФИГ.2 следует, что преимуществом такого расположения затравок 110 является более быстрый и простой саморазвивающийся способ литья кремния с более высокой кристалличностью и более высокими скоростями роста. Например, кремний можно расплавить в кремниевой «чашке», состоящей из множества затравок, уложенных вместе с образованием полости, например из дна и четырех стенок, внутри тигля 110. Альтернативно расплавленный кремний можно вылить в кремниевую «чашку», состоящую из множества затравок, уложенных вместе с образованием полости, например из дна и четырех стенок, внутри тигля 110. В альтернативном примере принимающую «чашку» сначала доводят до температуры плавления кремния, но оставляют в твердом состоянии и затем выливают расплавленный кремний и дают ему прийти в термическое равновесие. Затем в любом приведенном выше примере тигель 110 охлаждают, а тепло отводят через дно и стенки тигля 110, например, с помощью твердого теплопоглотителя (не показан), который передает тепло в окружающую среду, когда тепло еще подают к открытой вершине тигля 110. Таким образом, полученный слиток кремния может быть либо монокристаллическим, либо геометрически упорядоченным поликристаллическим кремнием (в зависимости от типа использованных затравок 100 и их ориентации), и кристаллизация протекает быстрее, чем в известных способах литья поликристаллического кремния. Для повторения способа часть затравок и дно слитка закристаллизованного кремния удаляют с помощью известных методик, и их можно использовать в последующих циклах литья. Предпочтительно располагать множество затравочных кристаллов, например затравок 100, таким образом, чтобы общее направление оси затравок 100 было перпендикулярным к дну и стенке тигля 110, тогда границы зерен между дном и стенкой тигля 110 не образуются.

ФИГ.3А-С иллюстрируют пример укладки для литья геометрически упорядоченного поликристаллического кремния в тигле 110. Технологию кристаллических зерен можно осуществить тщательным приготовлением затравки, ориентацией, размещением и ростом кристалла. На ФИГ.3А и 3В, например, показаны два листа 155, 165, на которых обозначены различные направления (110). Оба листа имеют общее направление (100), перпендикулярное их поверхностям. Затем каждый лист монокристаллического кремния 155, 165 режут на много кусочков кремния, которые становятся затравками 150, 160. Поверхность может быть однородной, например (100), благодаря текстурированию или может быть выбрана любой. Форму и размер зерен можно выбрать при нарезании кусочков из листов монокристаллического кремния 155 и 165, как показано на ФИГ.3В. Углы относительной ориентации между соседними плитками кусков 150, 160 определяют тип границ зерен (например, большой угол, малый угол или двойной) в полученном литом геометрически упорядоченном поликристаллическом кремнии. На ФИГ.3А, например, показаны две ориентации осей зерен (100).

Затравки, показанные на ФИГ.3С, состоят из уложенных кусочков монокристаллического кремния 150, 160, которые характеризуются специально выбранными соотношениями с соседними плитками. Кусочки кремния 150, 160 затем укладывают на дне тигля 110, показанного на ФИГ.3С, таким образом, что два направления (110) чередуются, как показано стрелками, изображенными на кусочках 150, 160. Важно отметить, что кусочки 150, 160 изображены в виде примерно квадратных блоков только в целях иллюстрации и по причинам, описанным ниже,

могут иметь другую форму.

Хотя это и не показано на ФИГ.3С, затравки также могут располагаться на стенках тигля, как на ФИГ.2. Источник кремния (не показан) можно ввести в тигель 110 в виде кусков 150, 160 и затем расплавить. Альтернативно, расплавленный кремний можно вылить в тигель 110. В альтернативном примере тигель 110 сначала доводят вплотную до температуры плавления кремния и затем расплавленный кремний выливают. В соответствии с вариантами изобретения тонкий слой затравок можно расплавить до того, как начинается отверждение.

Затем во всех приведенных примерах тигель 110 охлаждают, причем тепло отводят через дно тигля 110 (и стенки, только если затравки укладывают также и на стенках) с помощью, например, твердого теплоносителя, который передает тепло в окружающую среду, в то время как тепло подводят к открытому верху тигля 110. Таким образом, расплавленный кремний вводят тогда, когда затравка находится в твердом состоянии и направленное отверждение расплава вызывает указанный рост столбчатых зерен. В результате полученный слиток геометрически упорядоченного поликристаллического кремния запомнит ориентацию зерен уложенных затравок кремния 150, 160. После точного применения этой техники полученный слиток можно разрезать, например, на горизонтальный листы, которые могут служить слоями затравок для других способов литья. Лист может иметь, например, такой размер и форму или почти такой размер и форму, как у поверхности, например, дна тигля или другого сосуда, используемого для литья. Например, для литья можно использовать только один такой лист.

ФИГ.4 иллюстрирует варианты укладки, показанной на ФИГ.3С. В качестве примера ориентации зерен для литья геометрически упорядоченного поликристаллического кремния кусочки затравки 150, 160 укладывают с общим направлением оси (001), перпендикулярным дну тигля 110. На ФИГ.4 все варианты семейства направлений (110) представлены при укладке кусочков 150, 160, как показано направлениями стрелок. Хотя они не показаны на отдельной фигуре, затравки могут находиться на одной или нескольких стенках тигля 110.

Таким образом, ориентацию затравочных кристаллов в тигле, используемом для получения кремния, можно выбрать такой, чтобы в отлитом геометрически упорядоченном поликристаллическом кремнии образовались определенные границы зерен и такие границы зерен соответствовали определенным геометрическим формам. В отличие от вариантов данного изобретения известные способы литья включают литье поликристаллических зерен нерегулируемым образом путем направленного отверждения полностью расплавленной массы кремния. Полученные зерна характеризуются в основном беспорядочной ориентацией и распределением по размерам. Беспорядочная ориентация зерен затрудняет эффективное текстурирование поверхности кремния. Кроме того, было показано, что углы на границах зерен - естественных продуктах типичных методик роста - имеют тенденцию образовывать зародыши структурных дефектов, включая кластеры или линии дислокаций. Эти дислокации и примеси, которые они к себе притягивают, вызывают быструю рекомбинацию электрических носителей и снижение фотоэлектрической активности получаемого материала. Поэтому в соответствии с вариантом данного изобретения тщательное планирование и внесение затравок регулярной сети границ зерен при литье либо монокристаллического, либо геометрически упорядоченного поликристаллического кремния проводят таким образом, чтобы размер, форма и ориентация зерен были точно подобраны для достижения максимального срока жизни

меньшинства носителей и геттерирования примесей при минимизации структурных дефектов.

Границы зерен можно выбрать в виде плоскостей с тем, чтобы минимизировать образование дислокаций при сохранении их вертикального направления во время роста. Типы границ зерен выбирают с учетом максимального геттерирования примесей и снятия напряжений. Ориентацию зерен (и особенно ориентацию поверхности) выбирают так, чтобы происходило текстурирование, улучшалась пассивация поверхности и повышалась прочность зерен. Размер зерен выбирают таким образом, чтобы оптимизировать баланс между расстояниями эффективного геттерирования и большими поверхностями поглощения. Например, литье геометрически упорядоченного поликристаллического кремния можно проводить так, чтобы геометрически упорядоченный поликристаллический кремний содержал зерна со средним минимальным размером поперечного сечения по меньшей мере примерно 0.5-10 см с общим направлением главной оси, перпендикулярным поверхности литого геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, как показано, например, на ФИГ.3С и 4. Размер поперечного сечения среднего зерна кристалла может составлять примерно 0.5-70 см или более. Как показано выше, под размером поперечного сечения понимают наибольший размер поперечного сечения зерна, перпендикулярный высоте или длине зерна. Общим результатом является увеличение эффективности полученного фотоэлектрика.

В соответствии с вариантом изобретения множество затравочных кристаллов монокристаллического кремния можно геометрически расположить по меньшей мере на одной поверхности тигля, например на поверхности дна тигля, причем геометрическое расположение включает плотноупакованные многогранники. Альтернативно, множество затравочных кристаллов монокристаллического кремния могут быть расположены так, что геометрическое расположение включит плотноупакованные многогранники или совокупность многогранников с ромбоидальными или треугольными пустотами, как показано, например, на ФИГ.5 и 6. Еще одной альтернативой при литье монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния в соответствии с данным изобретением является использование вместо множества монокристаллических затравочных кристаллов части или среза от слитка кремния, полученного предшествующим литьем монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, в качестве одного затравочного кристалла. Такой единичный затравочный кристалл может иметь такой же размер и форму или практически такой же размер и форму, как поверхность тигля или другого сосуда, используемого для проведения литья. Более конкретно, на ФИГ.5 приведен пример плотноупакованных шестигранников 170. Напротив, ФИГ.6 иллюстрирует пример ряда многогранников с ромбоидальными или треугольными пустотами 180, 190. Оба ряда рассмотрены ниже более подробно. Любое расположение, обсужденное выше, также применимо в варианте литья либо твердого массива монокристаллического кремния, твердого массива почти кристаллического кремния, либо твердого массива геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, где затравочные кристаллы находятся как на дне, так и на боковых стенках тигля.

Кристаллические зерна кремния, полученные литьем массива геометрически упорядоченного поликристаллического кремния в соответствии с вариантами изобретения, можно вырастить в виде столбиков. Кроме того, такие кристаллические зерна могут иметь поперечное сечение, которое повторяет форму кристалла, на

котором оно образуется, или имеет близкую к ней форму. При получении кремния с такими специфически выбранными границами зерен предпочтительно, чтобы только три границы между зернами сходились в одном углу. Как показано на ФИГ.5, гексагональное расположение затравочных кристаллов 170 желательно для укладки затравочных кристаллов с такой ориентацией кристалла, при которой атомы в горизонтальной плоскости имеют тройную или шестикратную симметрию, например (111) для кремния. Таким образом, ФИГ.5 показывает план части набора затравочных кристаллов гексагональной формы на дне подходящего тигля, такого как на ФИГ.1 и 2. Стрелки показывают ориентацию направления (110) в кристалле кремния в этих затравках.

Альтернативно, для ориентации с четырехкратной симметрией можно использовать разные геометрические конфигурации затравочных кристаллов, с тем чтобы сохранить стабильные симметричные границы зерен во многих зернах, когда три границы зерен сходятся в одном углу. Например, если θ означает угол расхождения между направлением (110) и первичными сторонами шестигранника с главной осью (100) и α является углом при вершине междуузельного ромба, как показано на ФИГ.6, то все кристаллические зерна будут иметь симметричную границу зерна по отношению к направлению (110), если $\alpha=90°-\theta$. В этом примере все кристаллические зерна характеризуются направлением главной оси (100), перпендикулярным плоскости, на которой изображена ФИГ.6. Таким образом, ФИГ.6 представляет собой план части набора затравочных шестигранных кристаллов наряду с ромбическими затравками 180, 190 на дне соответствующего тигля, такого как на ФИГ.1 и 2. Стрелки показывают ориентацию направления (110) в кристалле кремния в затравках.

ФИГ.7 представляет собой блок-схему примера способа получения кремния согласно данному изобретению. В соответствии с ФИГ.7 процесс 700 можно начинать с выбора затравочных кристаллов монокристаллического кремния для роста монокристаллического или геометрически упорядоченного поликристаллического кремния и размещения затравочных кристаллов монокристаллического кремния в тигле (стадия 705). Альтернативно, в качестве единственного затравочного кристалла можно использовать один срез или иным способом полученный фрагмент слитка монокристаллического или геометрически упорядоченного поликристаллического кремния. Затем в тигель можно добавить источник кремния (стадия 710). Затем тигель нагревают сверху, в то время как дно тигля охлаждают снизу (пассивно или активно; см. стадию 715). Во время плавления за стадией плавления кремния следят для того, чтобы направлять и регулировать положение границы раздела твердой фазы и жидкости (стадия 720). Стадию плавления кремния продолжают до расплавления части затравочных кристаллов монокристаллического кремния (стадия 725). Как только нужная часть затравочных кристаллов монокристаллического кремния расплавится, стадию плавления заканчивают и начинается стадия роста кристаллов (стадия 730). Рост кристаллов продолжают в тигле в одном направлении и вертикально до завершения кристаллизации кремния (стадия 735). Если затравочные кристаллы расположены для роста геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, на стадии кристаллизации 735 образуется слиток геометрически упорядоченного поликристаллического кремния со столбчатыми зернами (стадия 740). Альтернативно, если затравочные кристаллы расположены для роста монокристаллического кремния, на стадии кристаллизации 735 образуется слиток монокристаллического кремния (стадия 745). Наконец, слиток, полученный либо на стадии 740, либо на стадии 745, удаляют для дальнейшей обработки

(стадия 750).

Как показано на ФИГ.8А, источник кремния 200 можно внести в тигель 210, содержащий затравочные кристаллы 220, например, одним из двух способов. В первом из них тигель 210 заполняют доверху твердым источником кремния 200, как правило, в виде кусков обычного размера, и заполненный тигель 210 помещают в аппарат для литья (не показан).

Как показано на ФИГ.8В, термический профиль в тигле 210 устанавливают так, что верхнюю часть порции кремния в тигле 110 нагревают до плавления, в то время как дно активно или пассивно охлаждают для сохранения твердой фазы затравок 220 на дне тигля 210, т.е. они не всплывают при плавлении сырья 200. Твердый теплопоглотитель 230 находится в контакте с дном тигля 210 для передачи тепла к охлаждаемым водой стенкам. Например, теплопоглотитель 230 может представлять собой твердый блок графита и предпочтительно может иметь такие же измерения, как у дна тигля, или бóльшие. В соответствии с данным изобретением теплопоглотитель может иметь, например, размеры 66 см × 66 см × 20 см, когда используют тигель с поверхностью дна 66 см × 66 см. Предпочтительно боковые стенки тигля 210 совсем не охлаждать при условии, что затравки 220 находятся только на дне тигля 210. Если затравки 220 расположены на дне и стенках тигля 210, то для поддержания нужного термического профиля теплопоглотитель 230 надо помещать как на дне, так и на стенках тигля 210.

Фазу расплава источника кремния 200 тщательно отслеживают с тем, чтобы контролировать положение границы раздела между расплавленным кремнием и затравочными кристаллами. Предпочтительно плавление 240 (показано на ФИГ.8В) продолжать до тех пор, пока весь источник кремния 200 за исключением затравок 220 полностью расплавится, после чего частично плавят затравочные кристаллы кремния 220. Например, нагревание тщательно регулируют так, чтобы затравки 220 не расплавились полностью, путем поддержания ΔT на уровне примерно 0.1°С/мин или менее согласно измерениям на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю. Предпочтительно тщательно регулировать нагрев, поддерживая ΔT примерно равным 0.05°С/мин или меньше согласно измерениям на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю. Например, в соответствии с изобретением ΔT можно измерять на внешней поверхности тигля между тиглем и большим блоком графита и для измерения глубины расплава в расплав 240 вводить погружаемый стержень, чтобы рассчитать долю расплавившихся затравочных кристаллов 220.

Как показано на ФИГ.8С, доля 250 иллюстрирует расплавленную часть общей толщины затравок 220, расположенных под расплавом 240. После того как доля 250 затравочных кристаллов 220 под расплавом 240 расплавится, стадию плавления быстро заканчивают и начинают стадию роста кристаллов, в которой нагревание верхней части тигля 210 уменьшают и/или усиливают охлаждение дна рядом с теплопоглотителем 230. В качестве примера этого способа блок-схема, показанная на ФИГ.8D, иллюстрирует плавление доли 250 затравок 220 как функцию времени. Как показано на ФИГ.8D, часть затравок с начальной толщиной слоя 5-6 см постепенно расплавляют до тех пор, пока не останется слоя твердых затравок толщиной менее 2 см. Например, нагрев можно тщательно регулировать таким образом, чтобы затравки 220 не расплавились полностью, путем поддержания ΔT на уровне примерно 0.1°С/мин или меньше согласно измерению на внешней поверхности тигля (например, термопарой, вмонтированной в блок охлаждения), после достижения

температуры плавления кремния по всему тиглю. Предпочтительно контролировать нагрев, поддерживая ΔT примерно 0.05°C/мин или меньше, согласно измерениям на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю. В этот момент стадию плавления быстро завершают и начинают стадию роста кристалла, о которой свидетельствует увеличение толщины твердого материала, как показано на ординате схемы.

Затем, как показано на ФИГ.8E, затравочные кристаллы растут в одном направлении и вертикально в тигле 210, пока кристаллизация кремния не закончится. Цикл литья заканчивается, когда градиент тепла от верхушки до дна тигля 210 выравнивается. Затем весь слиток 260 медленно охлаждают до комнатной температуры. При литье геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, как показано на ФИГ.8E, этот одномерный рост на затравках приводит к зернам 270 в виде столбиков, имеющих в общем случае горизонтальное поперечное сечение по форме такое же, как отдельная затравка 220, на которой он образуется. Таким образом, можно заранее выбрать границы зерен литого геометрического упорядоченного поликристаллического кремния. В этом способе литья применимы любые типы затравок из указанных выше.

Альтернативно, для изготовления отливок монокристаллического кремния затравки 220 можно расположить так, чтобы границ зерен не было вообще, что приводит к литому монокристаллическому кремнию. Как показано на ФИГ.8F, доля 250 иллюстрирует долю расплава в общей толщине затравок 220 под расплавом 240. После того как доля 250 затравочных кристаллов 220 под расплавом 240 расплавится, стадию плавления быстро заканчивают и начинают стадию роста кристаллов, в которой нагревание верхушки тигля 210 уменьшают и/или усиливают охлаждение дна рядом с теплопоглотителем 230. Затем, как показано на ФИГ.8G, рост затравочных кристаллов продолжается в одном направлении и вертикально в тигле 210, пока кристаллизация кремния не закончится. Предпочтительная практически плоская граница раздела 285 между твердой фазой и жидкостью растет вверх и в сторону от поверхности дна тигля 210. Цикл литья заканчивается после того, как завершается рост кристаллов, когда термический градиент от верхушки до дна тигля 210 выравнивается. Затем весь слиток 280 медленно охлаждают до комнатной температуры. При литье монокристаллического кремния, как показано на ФИГ.8G, этот одномерный рост на затравках приводит к сплошному твердому массиву литого монокристаллического кремния 290.

В другом способе, проиллюстрированном на ФИГ.9, источник кремния 200 можно сначала расплавить в отдельном отсеке или отдельном сосуде для плавления 300. Затравки 220 можно частично расплавить сверху или не стоит их плавить до подачи расплавленного источника кремния 305 или его сливания в тигель 210 через трубу для расплава 310, после чего охлаждение и рост кристаллов проводят, как показано на ФИГ.8B-G. В другом варианте затравочные кристаллы кремния могут быть размещены на стенках тигля 210 (не показаны) и рост затравок может протекать по сторонам тигля, а также на дне тигля 210, как показано выше. Альтернативно, источник кремния 200 плавят в сосуде 300 отдельно от тигля 210 и одновременно тигель 210 нагревают до температуры плавления кремния, причем нагревание регулируют таким образом, чтобы затравочные кристаллы 220 не расплавились полностью. После частичного плавления затравок 220 расплавленное сырье 305 можно перенести из сосуда с расплавом 300 в тигель 210 и начать охлаждение и кристаллизацию. Таким образом, в соответствии с вариантом изобретения часть

твердого массива закристаллизованного кремния может включать затравки 220. Альтернативно, затравочные кристаллы можно сохранять в твердом состоянии до подачи расплава. В этом случае расплавленный кремний в сосуде с расплавом 300 нагревают выше температуры плавления, и при введении перегретой жидкости в ней плавится часть затравочных кристаллов.

В двухстадийной установке для изготовления отливок, такой как показанная на ФИГ.9, расплавленное сырье 305 выливают из сосуда с расплавом 300 на затравочные кристаллы 220 и наблюдают их кристаллизацию во время отверждения. Альтернативно, плавку можно проводить в центральном сосуде с расплавом 300, в котором предлагается распределенное расположение тиглей для отверждения, таких как один тигель 210 или несколько аналогичных тиглей (не показаны). В соответствии с вариантами изобретения тигли для отверждения могут содержать затравочные кристаллы 220 на одной или обеих сторонах и на дне тиглей. Преимущества такого подхода включают: разделение систем плавления и отверждения для оптимизации каждой стадии литья; полунепрерывное плавление кремния, когда плавление новой порции материала можно проводить регулярно, что необходимо для поддержания подачи в тигель; удаление шлака с кремния сверху тигля (и потенциально очищение кремния на дне), в то время как в установку для отверждения подается расплав из середины расплава, что повышает чистоту исходного кремния, и возможность установления равновесия между сосудом с расплавом 300 и расплавленным сырьем 305, в результате чего он перестает быть заметным источником примесей.

Таким образом, после того как слиток 260 или 280 был изготовлен одним из описанных выше способов, полученный слиток можно обрабатывать дальше, например отрезать дно или другую часть слитка и использовать ее в качестве затравочного монокристалла в последующих циклах литья для получения массива монокристаллического кремния, почти монокристаллического кремния или геометрически упорядоченного поликристаллического кремния в соответствии с настоящим изобретением, причем размер и форма такого затравочного монокристалла будут такими же, как у дна тигля, используемого для последующего литья, а остальной слиток можно нарезать на блоки и пластины для использования в фотоэлектрических элементах. Альтернативно, весь слиток можно разрезать, например, на горизонтальные листы для использования в качестве затравочных кристаллов в последующих опытах и во многих других установках для литья.

Источник кремния, используемый в способах по вариантам данного изобретения, может содержать одну или несколько легирующих добавок, таких как: бор, алюминий, литий, галлий, фосфор, сурьма, мышьяк и висмут. Общее количество такой легирующей добавки может составлять примерно от 0.01 частей на миллион в атомных процентах (ppma) до примерно 2 ppma. Предпочтительно, чтобы количество такой легирующей добавки в кремнии было таким, чтобы пластина из кремния имела сопротивление примерно 0.1-50 Ом·см, предпочтительно примерно 0.5-5.0 Ом·см.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением кремний может быть в виде массива литого сплошного монокристаллического кремния, литого почти кристаллического кремния или литого сплошного геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, который предпочтительно не содержит или практически не содержит радиально распределенных дефектов, таких как OSF и/или спиральные дефекты, и предпочтительно, чтобы по меньшей мере два измерения массива составляли по меньшей мере примерно 10 см, предпочтительно по меньшей мере примерно 20 см, более предпочтительно по меньшей мере 30 см, еще более

предпочтительно по меньшей мере 40 см, еще более предпочтительно по меньшей мере 50 см, еще более предпочтительно по меньшей мере 60 см и наиболее предпочтительно по меньшей мере примерно 70 см. Наиболее предпочтительно, чтобы третье измерение такого массива кремния составляло по меньшей мере примерно 5 см, более предпочтительно по меньшей мере примерно 15 см и наиболее предпочтительно по меньшей мере примерно 20 см. Массив кремния может иметь вид одного отдельного куска, или он может содержаться или быть окруженным, полностью или частично, другим кремнием. Массив кремния может иметь предпочтительно по меньшей мере два измерения, каждое из них такое же по величине, как внутренние размеры сосуда для литья. Как описано здесь, варианты изобретения можно использовать для получения больших массивов монокристаллического кремния, почти кристаллического кремния или геометрически упорядоченного поликристаллического кремния с помощью простого и эффективного по стоимости способа литья.

Далее следуют примеры экспериментальных результатов в соответствии с вариантами данного изобретения. Эти примеры представлены только для иллюстрации вариантов изобретения, и никоим образом не следует считать, что они ограничивают объем изобретения.

Пример 1

Приготовление затравок: Слиток полученного от MEMC, Inc. чистого (монокристаллического) кремния, изготовленного по методу Чохральского (CZ) и содержащего 0.3 ppma бора, разрезали по длине, используя алмазную ленточную пилу, так что получилось квадратное поперечное сечение со стороной 14 см. Полученный блок монокристаллического кремния разрезали той же пилой через поперечное сечение на листы толщиной примерно 2-3 см. Эти листы использовали как затравочные кристаллы монокристаллического кремния, или «затравки». Ориентация кристаллографической оси (100) слитка кремния при этом сохраняется. Полученные листы монокристалла кремния затем разместили на дне кварцевого тигля таким образом, чтобы направление (100) было направлено вверх, а направление (110) было параллельно одной стороне тигля. Кварцевый тигель имеет квадратное поперечное сечение со стороной 68 см, глубиной примерно 40 см и толщиной стенок примерно 1.8 см. Листы расположили на дне тигля так, чтобы их длинный размер был параллелен дну тигля и их стороны касались друг друга с образованием одного заполненного слоя таких листов на дне тигля.

Литье: Затем тигель заполнили при комнатной температуре твердым источником кремния общей массой 265 кг. Заполненный тигель затем поместили в установку литья с in-situ плавлением/направленным отверждением, предназначенной для литья поликристаллического кремния. Плавление проводили нагреванием с помощью резистивных электронагревателей до примерно 1550°C, и нагреватели были расположены таким образом, что нагрев шел сверху и тепловой поток отводили от дна через 6 см просвет в теплоизолирующем материале. Такая конфигурация обеспечивала плавление в направлении сверху-вниз ко дну тигля. Пассивное охлаждение через дно приводило к тому, что затравочные кристаллы оставались в твердом состоянии при температуре плавления, что определяли с помощью термопары. Степень плавления определяли кварцевым стержнем, который погружали в расплав каждые десять минут. Для определения высоты оставшегося твердого материала высоту стержня сравнивали с измерением на пустом тигле в той же установке. С помощью измерений на стержне сначала сырье плавили и затем фазу

расплава выдерживали до тех пор, пока высота затравочных кристаллов не достигала примерно 1.5 см. В этот момент интенсивность нагрева уменьшали до достижения температуры 1500°C, в то время как тепловой поток со дна увеличивали путем открывания просвета в теплоизоляторе до 12 см. Один-два миллиметра затравочных кристаллов плавились до начала отверждения, как показывали замеры на стержне. Затем происходил рост монокристаллической затравки до конца стадии отверждения. Стадию роста и остальную часть цикла литья проводили при нормальных параметрах до выравнивания теплового градиента в направлении сверху-вниз и затем весь слиток медленно охлаждали до комнатной температуры. Полученный продукт литья имел вид слитка размером 66 см × 66 см × 24 см, центральная часть которого в виде горизонтального поперечного сечения размером 50 см × 50 см представляла собой монокристаллический кремний сверху донизу. Монокристаллическая структура кремния была видна при визуальном обследовании поверхности слитка. Кроме того, травление кремния щелочью, способное очертить границы зерен, также подтвердило отсутствие границ зерен в полученном материале. В среднем объемное легирование составило 1.2 Ом·см, и эффективность по току фотоэлектрических элементов, изготовленных из этого кремния, была равна 16.0%.

В других опытах по литью, проведенных согласно этому примеру, было установлено, что полученный слиток представлял собой контактно согласованный кристалл кремния, который содержал более мелкие кристаллы кремния с другими ориентациями кристаллов, или это был массив монокристаллического кремния с соседними областями поликристаллического кремния.

Пример 2

Приготовление затравки: Затравки получали, как в примере 1, за исключением того, что затравочные кристаллы монокристаллического кремния были нарезаны так, что у половины затравочных кристаллов направление (110) составляло угол 45 градусов со стороной квадрата затравочных кристаллов, в то время как у другой половины этот угол составлял примерно 20 градусов. Квадратные кусочки уложили слоем на дно тигля в шахматном порядке, чередуя две разные ориентации затравок, т.е. с направлением (110) под углом 45 градусов и 20 градусов к ориентации сторон тигля. Относительно друг друга затравки были повернуты либо на 25 градусов, либо на 155 градусов. Однако из-за несогласования размеров затравок квадратной формы в слое затравок оставались непокрытые места. Тигель имел измерения примерно 33 см на сторонах квадрата и примерно 22 см в высоту.

Литье: Тигель, содержащий затравочные кристаллы, и отдельный тигель, содержащий все 56 кг кусков источника кремния, были помещены в двухстадийную установку литья по способу Ubiquitous Casting Process (UCP). Тигель-приемник (с затравочными кристаллами внутри) нагрели до температуры плавления кремния, но не расплавили их полностью. Кремний в другом тигле расплавили с помощью резистивных графитовых нагревателей до температуры по меньшей мере на 50°C выше температуры плавления кремния и затем вылили в тигель-приемник. В этот момент сразу же начиналось отверждение, и тепло отводили со дна тигеля-приемника для обеспечения направленного отверждения и роста кристаллов на затравках. Стандартный цикл роста укоротили с учетом массы уже отвержденного материала на затравочных кристаллах. Таким образом, вместо времени, необходимого для отверждения всех 66 кг (10 кг затравочных кристаллов и 56 кг источника кремния) до начала охлаждения, было предоставлено время для отверждения 56 кг расплавленного кремния, чтобы избежать потерь энергии на нагрев. Продуктом этого опыта был

слиток кремния с большими, обычно столбчатыми зернами, имеющими квадратное поперечное сечение с формой и размерами, которые остались близкими к размерам первоначальных затравочных кристаллов на наружной поверхности, на которых они образуются. В некоторых случаях положение боковых границ зерен смещалось по мере роста.

Пример 3

Приготовление затравочных кристаллов: Затравки готовили из 23 кг квадратных пластинок (100), уложенных на дно тигля так, что была покрыта площадь 63 см × 63 см при толщине от 3 см в центре до 1.8 см по сторонам. Все пластинки были расположены так, что направления (110) составляли угол 45° со стенками тигля.

Литье: Тигель, содержащий затравочные кристаллы, заполнили дополнительным количеством источника кремния в кусках, всего 242 кг, представляющим собой смесь собственно кремния, кремния, возвращенного от предыдущих слитков, и кремния удвоенной стоимости с удельным сопротивлением p-типа более 9 Ом·см. Тигель с загруженным кремнием поместили в печь одностадийного направленного отверждения. Тигель (с затравочными кристаллами) нагрели до температуры 1550°C, в то время как дно охлаждали путем увеличения просвета в теплоизоляторе до 12 см. Во время плавления граница раздела твердой фазы и жидкости оставалась практически плоской, так что в конце плавления затравочные кристаллы не были расплавлены. За толщиной слоя кремния следили с помощью погружаемого кварцевого стержня. Когда толщина в центре составила 2.5 см, стадию плавления остановили, температуру нагревателя снизили до 1440°C и просвет в теплоизоляторе увеличили до 15 см. С того момента, как начиналось изменение фазы расплава, скорость подъема температуры поддерживали на уровне 0.1°C/мин или ниже, определяя температуру на внешней поверхности тигля после того, как температура плавления кремния устанавливалась по всему тиглю. Затем процесс отверждения довели до конца при почти постоянной мощности нагревателя, поддерживаемой до конца роста кристаллов. После окончания роста кристаллов температура слитка закристаллизованного кремния выравнивалась и затем снижалась по всему слитку до комнатной температуры. После извлечения слитка из тигля дно слитка отрезали одним большим куском для дальнейшего использования в качестве затравки в другом последующем опыте, а оставшуюся часть слитка нарезали на квадратные блоки со стороной 12.5 см для дальнейшей обработки. Способ с успехом обеспечивает рост монокристаллов практически на всем поперечном сечении слоя затравочных кристаллов вплоть до верхушки слитка. Монокристалличность была очевидна при рассмотрении среза кремния.

В других опытах по литью согласно этому примеру было найдено, что полученный литой кремний представлял собой контактно согласованный кристалл кремния, содержащий более мелкие кристаллы кремния с другими ориентациями, или массив монокристаллического кремния с соседними областями поликристаллического кремния.

Пластины, изготовленные из кремния в соответствии с этими вариантами изобретения, достаточно тонкие, и их можно использовать в фотоэлектрических элементах. Пластины могут быть n-типа или p-типа. Например, пластины могут иметь толщину 10-700 мкм. Кроме того, предпочтительно, чтобы пластины, используемые в фотоэлектрических элементах, имели диффузионную длину (L_p), которая превышает толщину пластины (t). Например, отношение L_p к t составляет по меньшей мере 0.5. Оно может быть равно, например, по меньшей мере примерно 1.1 или по меньшей

мере примерно 2. Диффузионная длина является средним расстоянием, на которое неосновные носители заряда (такие, как электроны в материале p-типа) могут диффундировать до рекомбинации с большинством носителей (дырками в материале p-типа). Величина L_p относится ко времени жизни меньшинства носителей τ по соотношению $L_p=(D\tau)^{1/2}$, где D является константой диффузии. Диффузионную длину можно определить многими методами, такими как измерение тока, индуцированного протонным пучком, или методом фотозарядки поверхности. См. описание определения диффузионной длины, например, в книге «Основы солнечных батарей», "Fundamentals of Solar Cells", A.Fahrenbruch and R.Bube, Academic Press, 1983, p.90-102.

Пластины могут иметь ширину примерно 100-600 мм. Предпочтительно, чтобы пластины имели по меньшей мере одно измерение по меньшей мере примерно 50 мм. Пластины, изготовленные из кремния согласно настоящему изобретению, и, следовательно, фотоэлектрические элементы, изготовленные по данному изобретению, могут иметь величину поверхности примерно 50-3600 $см^2$. Предпочтительно, чтобы передняя поверхность пластины была текстурирована. Например, пластина может быть текструрирована путем химического травления, плазменного травления, а также лазерного или механического гравирования. При использовании пластины с ориентацией оси (100) пластину можно травить с образованием анизотропно текстурированной поверхности путем обработки пластины водным раствором основания, такого как гидроксид натрия, при повышенной температуре, например примерно 70-90°C, в течение примерно 10-120 мин. Водный раствор может содержать спирт, например изопропиловый спирт.

Таким образом, солнечные батареи можно изготовить, используя пластины, полученные из слитков кремния согласно вариантам данного изобретения путем нарезания твердого массива литого кремния с образованием по меньшей мере одной пластины; необязательно очистки поверхности пластины; необязательно проведения стадии текстурирования поверхности; формирования p-n перехода, например, путем легирования поверхности; необязательно нанесения противоотражательного покрытия на поверхность; необязательно образования по меньшей мере одного слоя, выбранного из тыльной области, и пассивирующего слоя, например, с помощью стадии спекания с алюминием и формирования электропроводящих контактов на пластине. Пассивирующий слой представляет собой слой, который является границей раздела с чистой поверхностью пластины, который фиксирует свободные связи атомов на поверхности. Примеры пассивирующих слоев на кремнии включают нитрид кремния, диоксид кремния и аморфный кремний. Этот слой обычно тоньше одного микрона и является либо прозрачным для света, либо действует как противоотражательный слой.

В типичном и общем способе изготовления фотоэлектрического элемента с использованием, например, кремниевой пластины p-типа пластина контактирует одной стороной с подходящей n-легирующей добавкой с образованием слоя эмиттера и p-n перехода спереди или на светоприемной стороне пластины. Обычно слой n-типа или слой эмиттера образуется при нанесении сначала n-легирующей добавки на переднюю поверхность пластины p-типа по методике, обычно используемой в данной области, такой как химическое или физическое нанесение, и после такого нанесения n-легирующую добавку, например фосфор, перемещают на переднюю поверхность кремниевой пластины для дальнейшей диффузии n-легирующей добавки вглубь поверхности пластины. Эту стадию «перемещения» обычно осуществляют путем воздействия на пластину высоких температур. Таким образом, p-n переход происходит

в граничной области между слоем n-типа и субстратом p-типа кремниевой пластиной. Поверхность пластины перед введением фосфора или другой легирующей добавки с образованием слоя эмиттера можно текстурировать. Для дальнейшего повышения поглощения света необязательное противоотражательное покрытие, например, из нитрида кремния, обычно можно нанести на переднюю поверхность пластины, что приводит иногда к одновременной пассивации поверхности или объема.

Для использования электрического потенциала, возникающего при взаимодействии p-n перехода со световой энергией, в фотоэлектрическом элементе обычно создают проводящий передний электрический контакт на передней стороне пластины и проводящий обратный электрический контакт на задней стороне пластины, хотя оба контакта могут быть позади пластины. Такие контакты обычно изготавливают из одного или нескольких металлов с высокой электропроводностью, и поэтому они обычно являются непрозрачными.

Таким образом, солнечные батареи в соответствии с вариантами, описанными выше, могут содержать пластину, изготовленную из массива сплошного монокристаллического кремния или почти монокристаллического кремния, не содержащего или практически не содержащего радиально распределенных дефектов, причем массив может быть таким, как описано выше, и, например, иметь по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 25 см, и третье измерение по меньшей мере примерно 20 см; p-n переход в пластине; необязательное противоотражательное покрытие на поверхности пластины; предпочтительно иметь по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой; и электропроводящие контакты на пластине, причем массив может не содержать или практически не содержать спиральных дефектов и не содержать или практически не содержать OSF-дефектов.

Кроме того, солнечные батареи в соответствии с вариантами, описанными выше, могут содержать пластину, полученную из массива сплошного геометрически упорядоченного поликристаллического кремния, причем массив имеет предварительно определенное расположение ориентации зерен, предпочтительно такое, при котором направление главной оси перпендикулярно поверхности массива, а массив предпочтительно также имеет по меньшей мере два измерения, каждое предпочтительно по меньшей мере примерно по 10 см; p-n переход в пластине; необязательное противоотражательное покрытие на поверхности пластины, предпочтительно содержащее по меньшей мере один слой, выбранный из тыльной области, и пассивирующий слой, и электропроводящие контакты на пластине, причем геометрически упорядоченный поликристаллический кремний включает зерна кремния со средним размером поперечного сечения зерен кристаллов примерно 0.5-30 см, а массив может не содержать или практически не содержать спиральных дефектов и не содержать или практически не содержать OSF-дефектов.

Специалистам в данной области будет очевидно, что в раскрытые структуры и способы можно внести различные модификации и вариации, не отклоняясь от объема или духа изобретения. Например, раскрытые способы получения монокристаллического кремния применимы также для получения почти монокристаллического кремния или их комбинаций. Кроме того, хотя здесь был описан способ литья кремния, можно отливать и другие полупроводниковые материалы, и неметаллические кристаллические материалы, не отклоняясь от объема и духа изобретения. Например, изобретатель имел в виду литье других материалов в соответствии с вариантами изобретения, таких как арсенид галлия, кремний-германий,

оксид алюминия, нитрид галлия, оксид цинка, арсенид галлия-индия, антимонид индия, германий, оксиды иттрия-бария, оксиды лантанидов, оксид магния и другие полупроводники, оксиды и интерметаллиды с жидкой фазой. Другие варианты изобретения будут очевидны специалистам в данной области из рассмотрения описания и практики раскрытого здесь изобретения. Полагаем, что описания и примеры являются только примерами, а объем и сущность изобретения показаны в его формуле.

Формула изобретения

1. Способ получения литого кремния, включающий:

приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде, имеющем одну или несколько боковых стенок, нагретых по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере одну охлаждаемую стенку; и

образование твердого массива монокристаллического кремния необязательно по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния при регулировании кристаллизации, причем образование массива включает формирование границы раздела твердого тела с жидкостью по ребру расплавленного кремния, которая по меньшей мере сначала параллельна по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, и граница раздела регулируется во время охлаждения таким образом, что она перемещается в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой.

2. Способ по п.1, в котором по меньшей мере один затравочный кристалл кремния помещают на дно тигля, и в котором при охлаждении граница раздела твердой фазы и жидкости перемещается в направлении от дна тигля при сохранении ребра, параллельного по меньшей мере одной охлаждаемой стенке.

3. Способ по п.2, включающий такое расположение по меньшей мере одного затравочного кристалла, что основная ось кристалла направлена перпендикулярно дну тигля.

4. Способ по п.2, в котором расплавленный кремний размещают таким образом, что источник кремния плавят в контейнере для плавления, отдельном от тигля, затем нагревают тигель и кремний до температуры плавления кремния, регулируют нагревание таким образом, чтобы по меньшей мере один затравочный кристалл в тигле не расплавился полностью, и переносят расплавленный кремний из контейнера для плавления в тигель.

5. Способ по п.2, включающий формирование части массива с внесением в него по меньшей мере одного затравочного кристалла.

6. Способ получения литого кремния, включающий:

геометрически упорядоченное расположение множества затравочных кристаллов кремния, включая монокристаллический кремний, по меньшей мере на одной поверхности тигля с одной или несколькими боковыми стенками, нагретого по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере с одной охлаждаемой стенкой, причем геометрически упорядоченное расположение включает плотно упакованные многогранники;

приведение расплавленного кремния в контакт с геометрически упорядоченным расположением затравочных кристаллов кремния; и

формирование твердого массива, содержащего монокристаллический кремний,

необязательно по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния под контролем кристаллизации, причем это формирование включает формирование границы раздела твердая фаза - жидкость по ребру расплавленного кремния, которое параллельно по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, причем границу раздела регулируют во время охлаждения так, чтобы она перемещалась в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой.

7. Способ получения литого кремния, включающий:

расположение заданным образом множества затравочных кристаллов кремния, содержащих монокристаллический кремний, по меньшей мере на двух поверхностях тигля;

приведение расплавленного кремния в контакт с затравочными кристаллами монокристаллического кремния; и

формирование твердого массива, содержащего монокристаллический кремний, необязательно по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния по меньшей мере по двум поверхностям тигля под контролем кристаллизации, причем это формирование включает регулирование границы раздела твердая фаза - жидкость по ребру расплавленного кремния во время охлаждения так, чтобы она перемещалась в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере двумя поверхностями тигля.

8. Способ получения литого кремния, включающий:

приведение кремниевого сырья в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния, содержащим монокристаллический кремний, по меньшей мере на одной поверхности;

нагревание источника кремния и по меньшей мере одного затравочного кристалла кремния до температуры плавления кремния;

регулирование нагревания таким образом, чтобы по меньшей мере один затравочный кристалл кремния не расплавился полностью, путем поддержания ΔT на уровне примерно 0,1°C/мин или менее, измеренного на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю; и как только по меньшей мере один затравочный кристалл кремния частично расплавится,

формирование твердого массива, содержащего монокристаллический кремний, путем охлаждения кремния.

9. Способ по п.7 или 8, который включает размещение по меньшей мере одного затравочного кристалла кремния на дне тигля.

10. Способ по п.7 или 8, включающий дополнительно формирование части массива, содержащего по меньшей мере один затравочный кристалл.

11. Способ получения литого кремния, включающий:

геометрически упорядоченное расположение множества затравочных кристаллов кремния, содержащих монокристаллический кремний, по меньшей мере на одной поверхности тигля, причем геометрически упорядоченное расположение включает плотно упакованные многогранники;

приведение расплавленного кремния в контакт со множеством затравочных кристаллов кремния по меньшей мере на одной поверхности;

нагревание источника кремния и множества затравочных кристаллов кремния до температуры плавления кремния;

регулирование нагрева таким образом, чтобы множество затравочных кристаллов кремния не расплавилось полностью, путем поддержания ΔT на уровне примерно 0,1°C/мин или менее, измеренного на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю; и как только по меньшей мере один затравочный кристалл кремния частично расплавится,

формирование твердого массива, содержащего монокристаллический кремний, путем охлаждения кремния.

12. Способ получения литого кремния, включающий:

расположение множества затравочных кристаллов кремния, содержащих монокристаллический кремний, по меньшей мере на двух поверхностях тигля;

приведение расплавленного кремния в контакт со множеством затравочных кристаллов кремния по меньшей мере на двух поверхностях;

нагревание источника кремния и множества затравочных кристаллов кремния до температуры плавления кремния;

регулирование нагревания таким образом, чтобы множество затравочных кристаллов кремния не расплавились полностью, путем поддержания ΔT на уровне примерно 0,1°C/мин или менее, измеренного на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю; и как только по меньшей мере один затравочный кристалл монокристаллического кремния частично расплавится,

формирование твердого массива, содержащего монокристаллический кремний, путем охлаждения кремния.

13. Способ получения литого кремния, включающий: приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде с одной или несколькими боковыми стенками, нагретым по меньшей мере до температуры плавления кремния, причем по меньшей мере один затравочный кристалл кремния расположен так, чтобы покрыть всю или практически всю поверхность сосуда; и

формирование твердого массива, содержащего монокристаллический кремний, необязательно по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния при регулируемой кристаллизации.

14. Способ по пп.1, 6-8, 11 и 12 или 13, в котором охлаждение включает использование теплопоглотителя для переноса тепла к охлаждаемым водой стенкам.

15. Способ по пп.1, 6-8, 11 и 12 или 13, включающий также формирование массива, не содержащего спиральных дефектов и практически не содержащего кислород-индуцированных дефектов упаковки.

16. Способ по пп.1, 6-8, 11 и 12 или 13, включающий также изготовление пластины по меньшей мере с одним измерением, равным по меньшей мере примерно 50 мм.

17. Способ по п.16, включающий также изготовление пластины, не содержащей спиральных дефектов и практически не содержащей кислород-индуцированных дефектов упаковки.

18. Способ по пп.6-8, 11 или 12, включающий также формирование части массива с включением множества затравочных кристаллов.

19. Способ по любому из пп.6 и 7, 11 и 12, в котором размещение расплавленного кремния включает плавление источника кремния в контейнере для плавления, отдельном от тигля, нагревание тигля и кремния до температуры плавления кремния, регулирование нагревания таким образом, чтобы множество затравочных кристаллов

в тигле не расплавились полностью, и перенос расплавленного кремния из контейнера для плавления в тигель.

20. Способ по любому из пп.1, 8 и 13, в котором размещение расплавленного кремния включает плавление источника кремния в контейнере для плавления, отдельном от тигля, нагревание тигля и кремния до температуры плавления кремния, регулирование нагревания таким образом, чтобы по меньшей мере один затравочный кристалл в тигле не расплавился полностью, и перенос расплавленного кремния из контейнера для плавления в тигель.

21. Способ по любому из пп.6 или 11, включающий также размещение множества затравочных кристаллов таким образом, чтобы общая главная ось затравочных кристаллов была перпендикулярна дну тигля.

22. Способ по любому из пп.1, 6-8, 11 и 12 или 13, включающий также формирование другого твердого массива кремния с использованием затравочного кристалла, вырезанного из массива кремния, предварительно полученного литьем по указанному способу.

23. Способ по любому из пп.6 или 7, в котором размещение расплавленного кремния включает также нагревание тигля и кремния до температуры плавления кремния и регулирование нагревания путем поддержания ΔT на уровне примерно 0,1°C/мин или менее, измеренного на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю.

24. Способ по любому из пп.1 или 13, в котором размещение расплавленного кремния включает также нагревание тигля и кремния до температуры плавления кремния и регулирование нагревания путем поддержания ΔT на уровне примерно 0,1°C/мин или менее, измеренного на внешней поверхности тигля после достижения температуры плавления кремния по всему тиглю.

25. Способ по любому из пп.7 или 8, включающий также размещение множества затравочных кристаллов таким образом, что общая главная ось затравочных кристаллов перпендикулярна одной из по меньшей мере двух поверхностей тигля, с тем чтобы между по меньшей мере двумя поверхностями тигля не образовывались границы зерен.

26. Способ по любому из пп.7 или 8, включающий также размещение множества затравочных кристаллов таким образом, чтобы максимум шесть ребер затравочных кристаллов сходились в любом углу предварительно определенной схемы.

27. Способ по любому из пп.7, 8, 12 или 13, включающий также расположение предварительно заданной схемы в гексагональной и октагональной ориентации вдоль по меньшей мере одной поверхности тигля.

28. Способ по любому из пп.7, 8, 12 или 13, в котором по меньшей мере две поверхности тигля перпендикулярны друг другу.

29. Способ по любому из пп.1, 6-8, 11 и 12 или 13, включающий также наблюдение за плавлением с помощью погружаемого стержня.

30. Способ по любому из пп.1, 6-8, 11 и 12 или 13, в котором формируют твердый массив монокристаллического или почти монокристаллического кремния.

31. Способ по п.1, который включает размещение по меньшей мере одного затравочного кристалла кремния таким образом, чтобы покрыть всю или практически всю поверхность сосуда.

32. Способ получения литого кремния, включающий:

приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде, имеющем одну или несколько боковых

стенок, нагретых по меньшей мере до температуры плавления кремния, и по меньшей мере одну охлаждаемую стенку; и

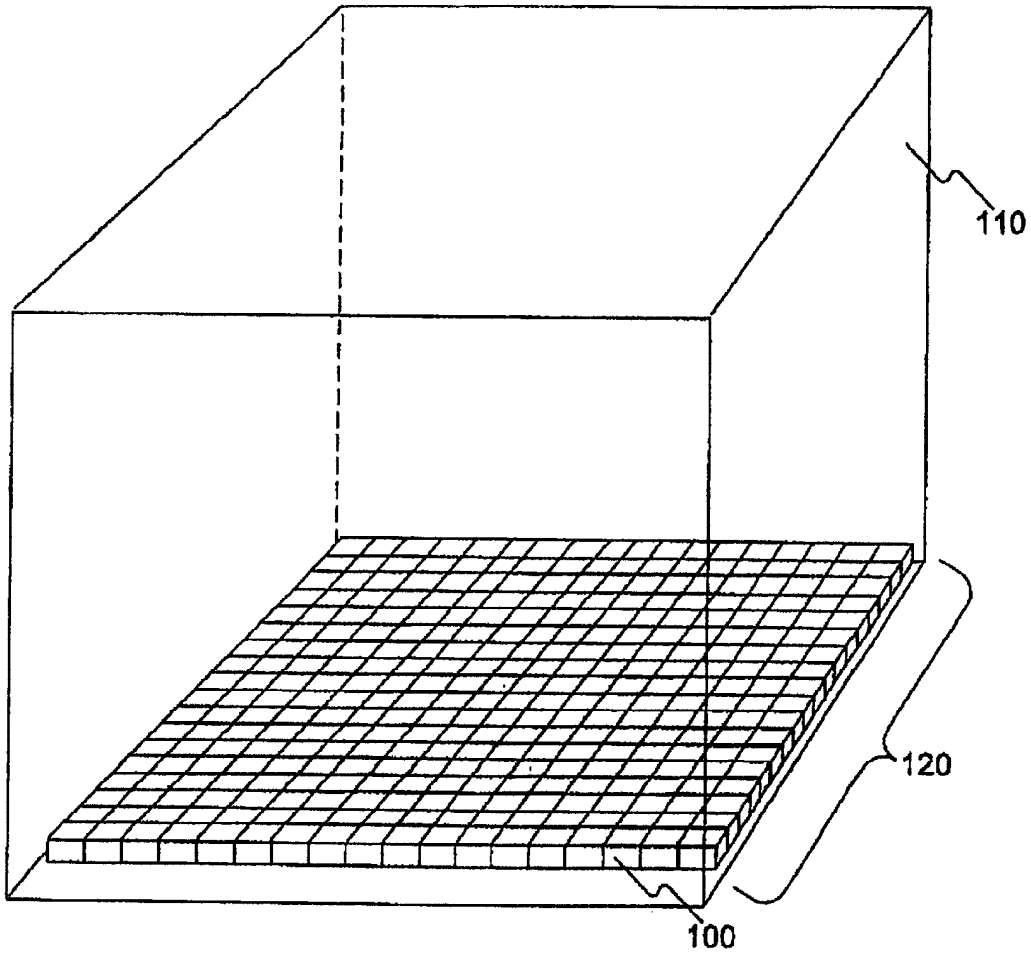
образование твердого массива почти монокристаллического кремния необязательно по меньшей мере с двумя измерениями, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния при регулировании кристаллизации, причем это образование включает формирование границы раздела твердое тело-жидкость по ребру расплавленного кремния, которая по меньшей мере сначала параллельна по меньшей мере одной охлаждаемой стенке, причем граница раздела регулируется во время охлаждения таким образом, что она перемещается в направлении, при котором увеличивается расстояние между расплавленным кремнием и по меньшей мере одной охлаждаемой стенкой.

33. Способ получения литого кремния, включающий:

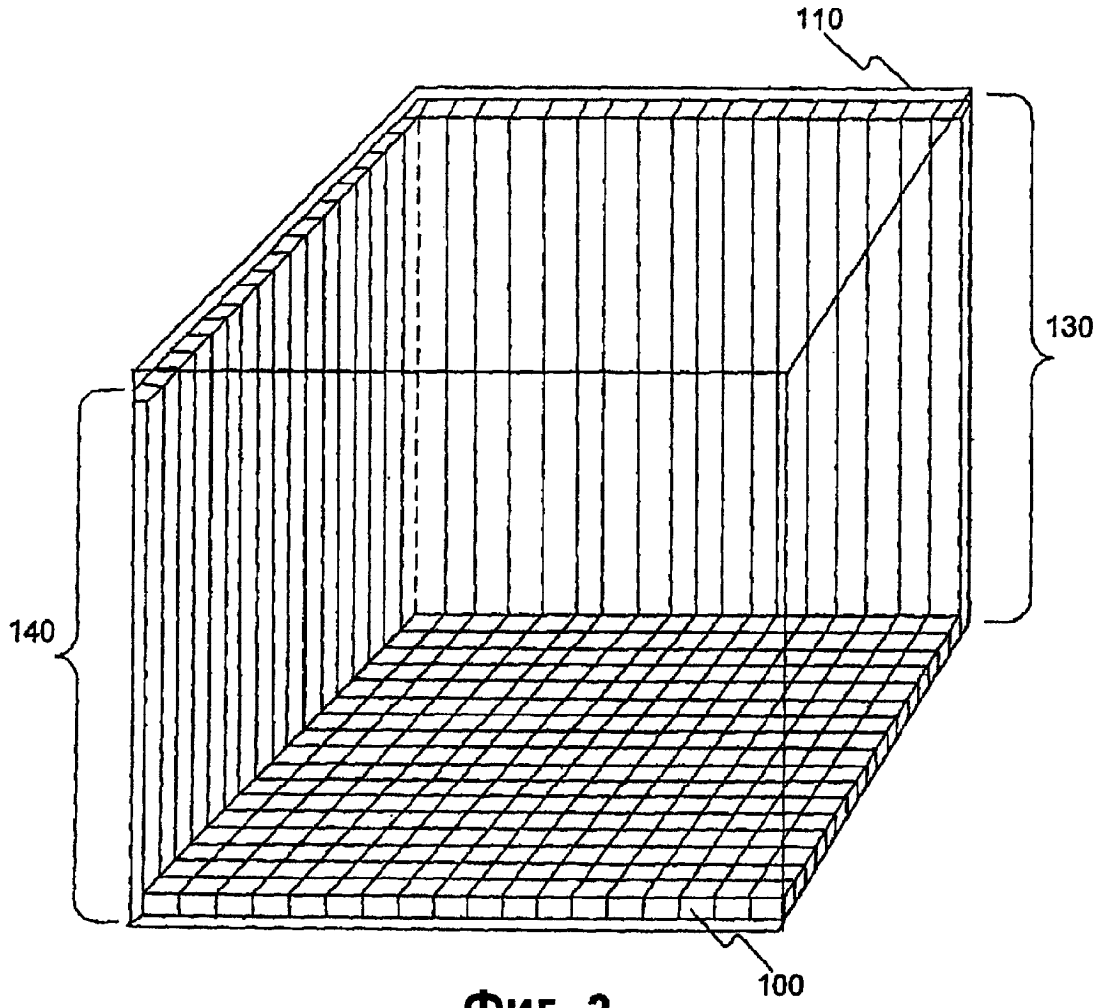
приведение расплавленного кремния в контакт по меньшей мере с одним затравочным кристаллом кремния в сосуде, имеющем одну или несколько боковых стенок, нагретых по меньшей мере до температуры плавления кремния, причем по меньшей мере один затравочный кристалл кремния располагают так, чтобы он покрывал всю или практически всю поверхность сосуда;

образование твердого массива почти монокристаллического кремния, необязательно имеющего по меньшей мере два измерения, каждое по меньшей мере примерно по 10 см, путем охлаждения расплавленного кремния под контролем кристаллизации.

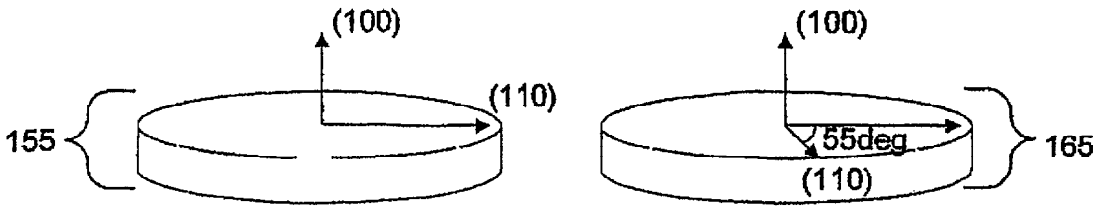
34. Кремний, полученный способом по любому из пп.1, 6-8, 11-13, 32 или 33.



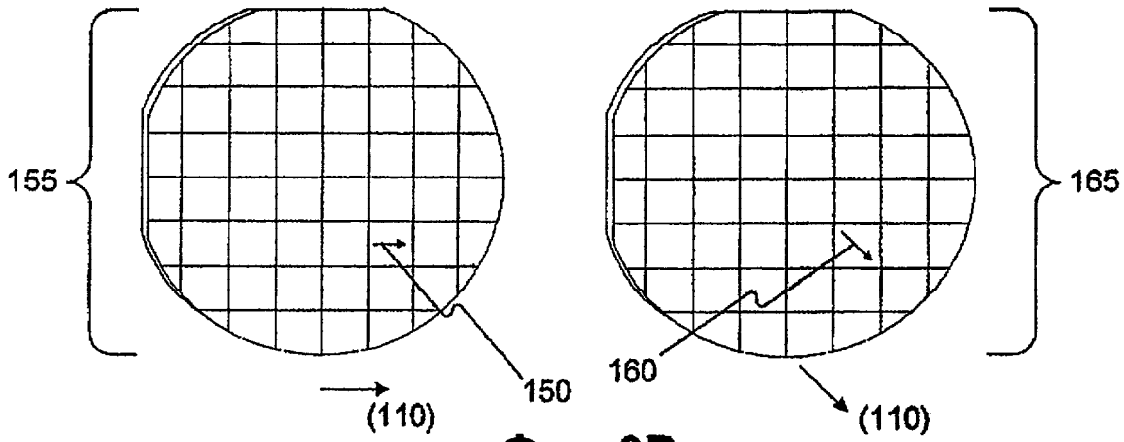
Фиг. 1



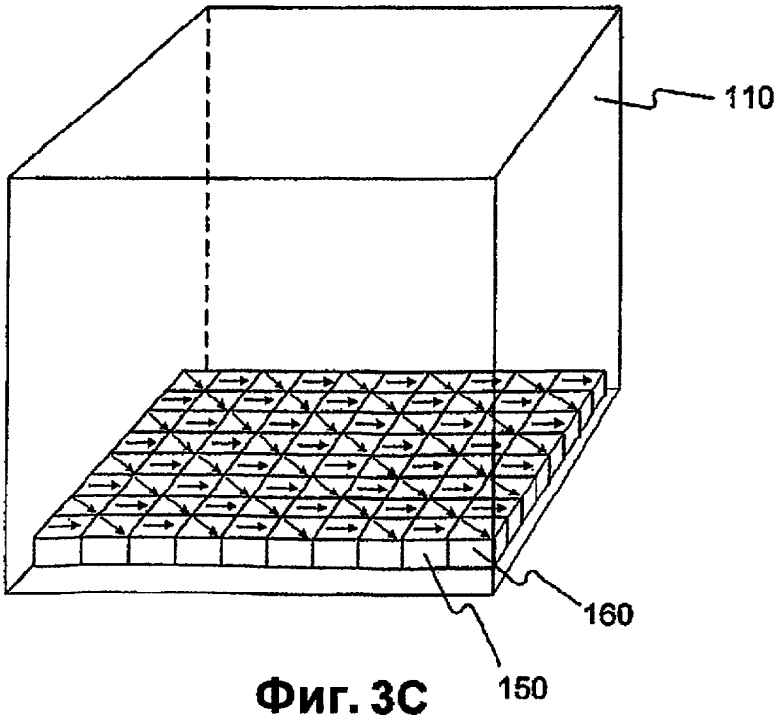
Фиг. 2



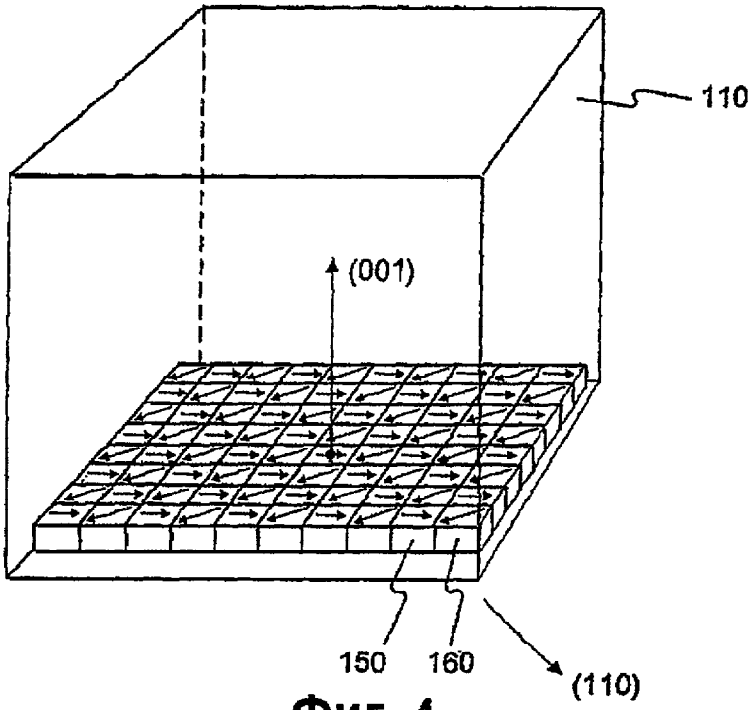
Фиг. 3A



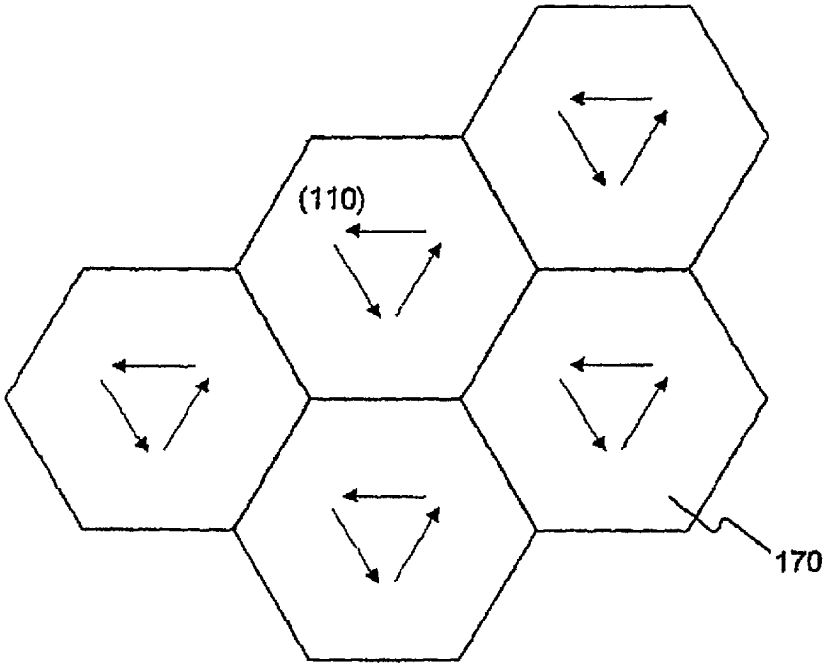
Фиг. 3B



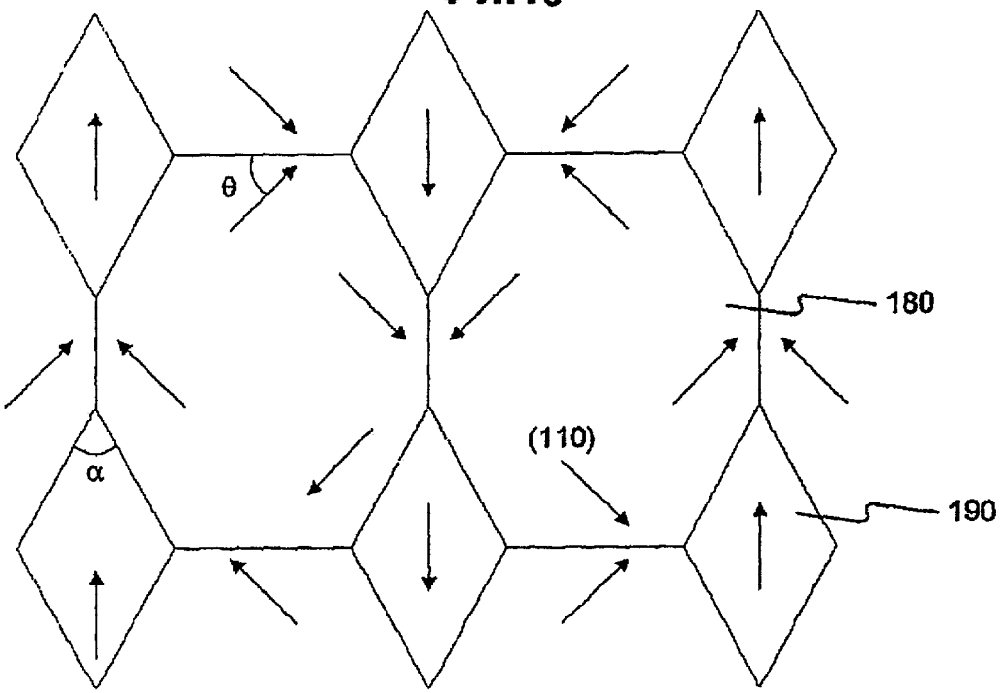
Фиг. 3C



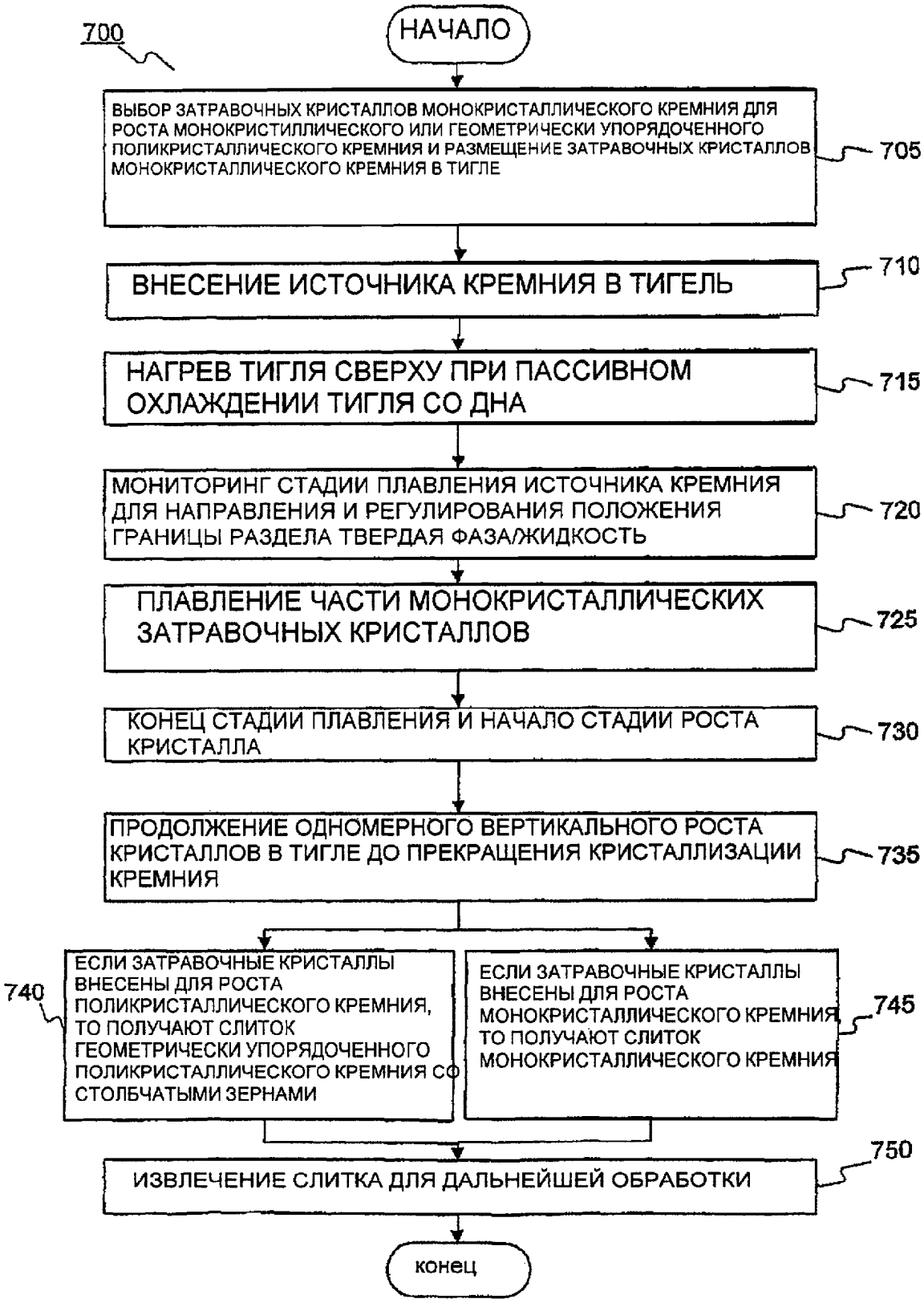
Фиг. 4



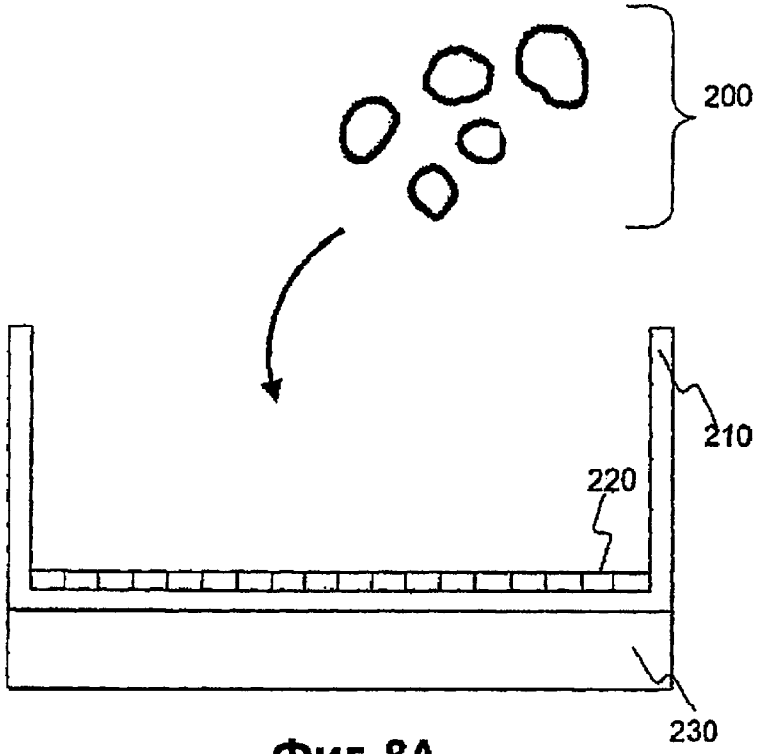
Фиг.5



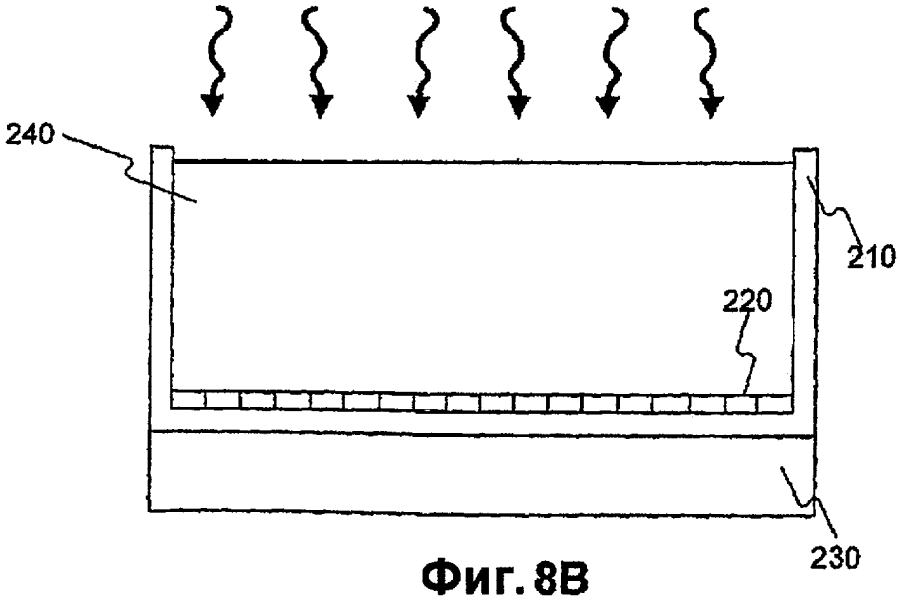
Фиг. 6


700
НАЧАЛО
ВЫБОР ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ РОСТА МОНОКРИСТИЛЛИЧЕСКОГО ИЛИ ГЕОМЕТРИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И РАЗМЕЩЕНИЕ ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В ТИГЛЕ
705
ВНЕСЕНИЕ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ В ТИГЕЛЬ
710
НАГРЕВ ТИГЛЯ СВЕРХУ ПРИ ПАССИВНОМ ОХЛАЖДЕНИИ ТИГЛЯ СО ДНА
715
МОНИТОРИНГ СТАДИИ ПЛАВЛЕНИЯ ИСТОЧНИКА КРЕМНИЯ ДЛЯ НАПРАВЛЕНИЯ И РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОЛОЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ТВЕРДАЯ ФАЗА/ЖИДКОСТЬ
720
ПЛАВЛЕНИЕ ЧАСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАТРАВОЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ
725
КОНЕЦ СТАДИИ ПЛАВЛЕНИЯ И НАЧАЛО СТАДИИ РОСТА КРИСТАЛЛА
730
ПРОДОЛЖЕНИЕ ОДНОМЕРНОГО ВЕРТИКАЛЬНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ В ТИГЛЕ ДО ПРЕКРАЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРЕМНИЯ
735
740
ЕСЛИ ЗАТРАВОЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ВНЕСЕНЫ ДЛЯ РОСТА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ТО ПОЛУЧАЮТ СЛИТОК ГЕОМЕТРИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ СО СТОЛБЧАТЫМИ ЗЕРНАМИ
ЕСЛИ ЗАТРАВОЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ВНЕСЕНЫ ДЛЯ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ТО ПОЛУЧАЮТ СЛИТОК МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ
745
ИЗВЛЕЧЕНИЕ СЛИТКА ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ ОБРАБОТКИ
750
конец

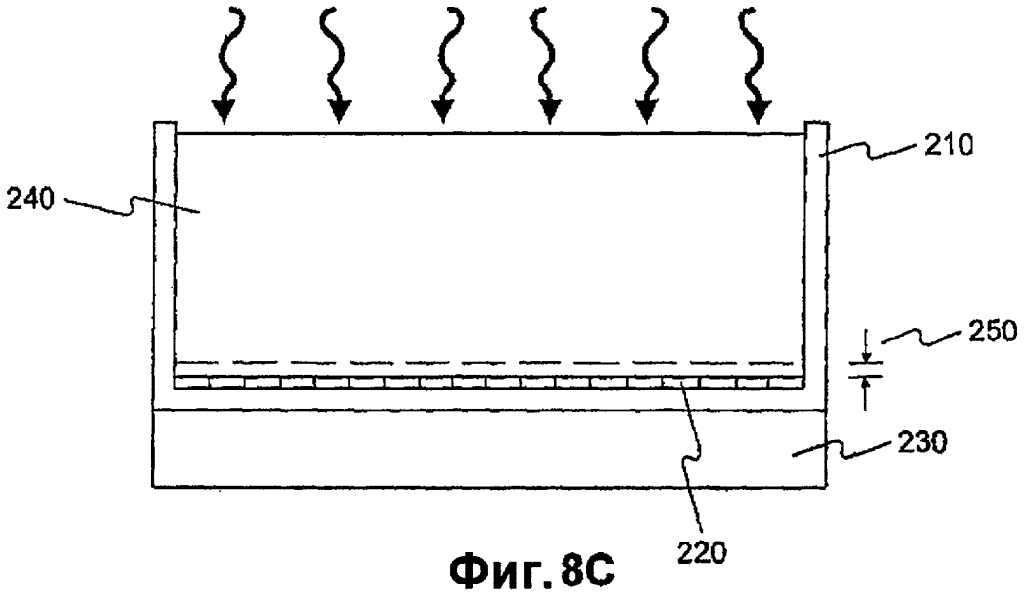
Фиг. 7



Фиг. 8A



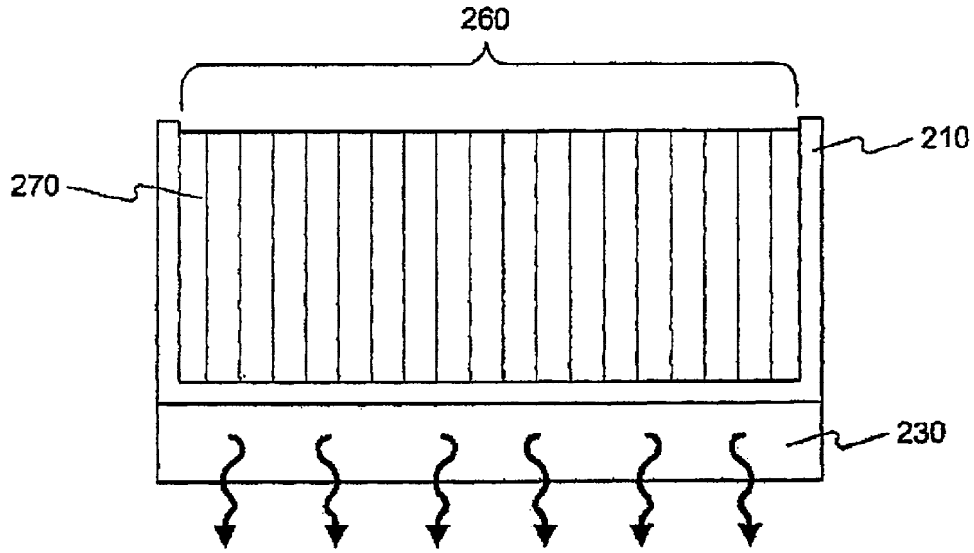
Фиг. 8B


210
240
250
230
220

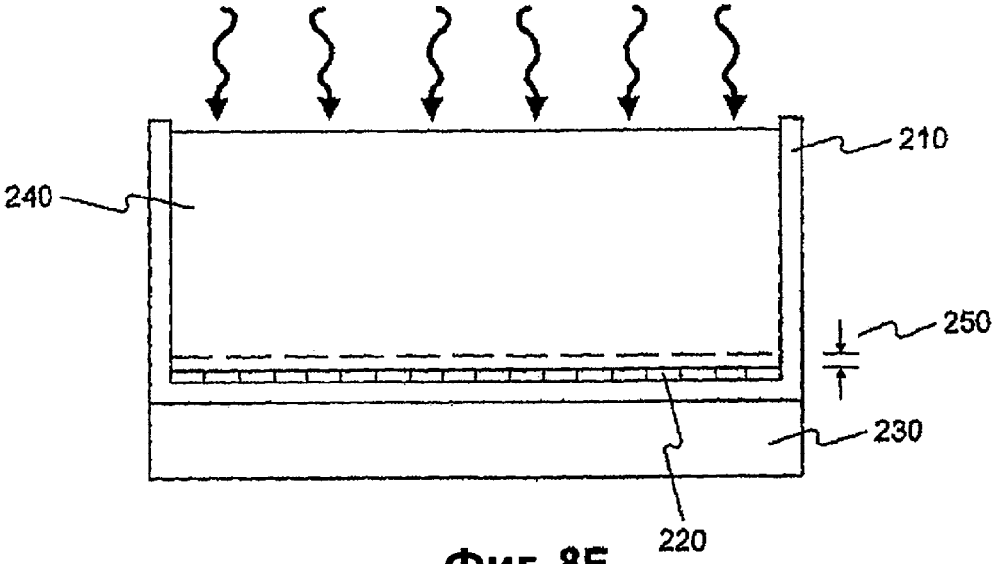
Фиг. 8C


Профиль литья
15
12
9
6
3
0
высота твердого Si (cm)
завершение литья
16
17
18
19
20
21
время цикла (часы)

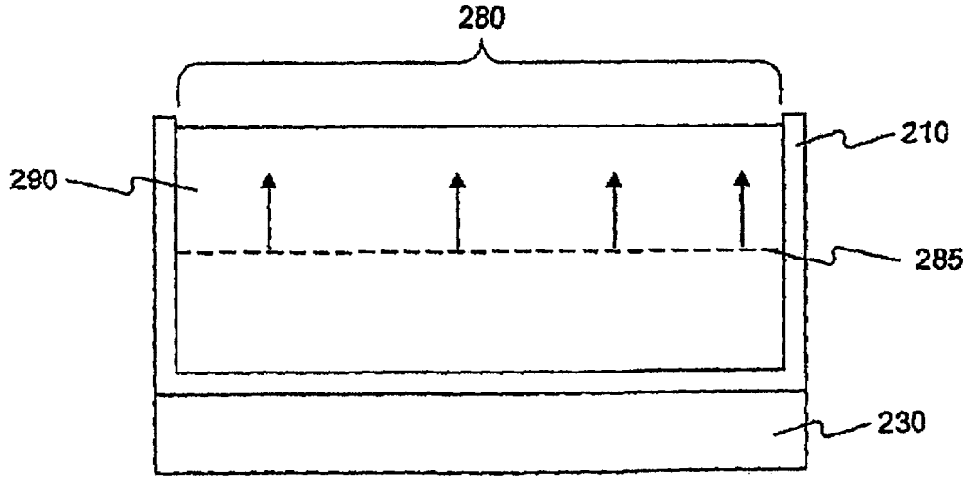
Фиг. 8D



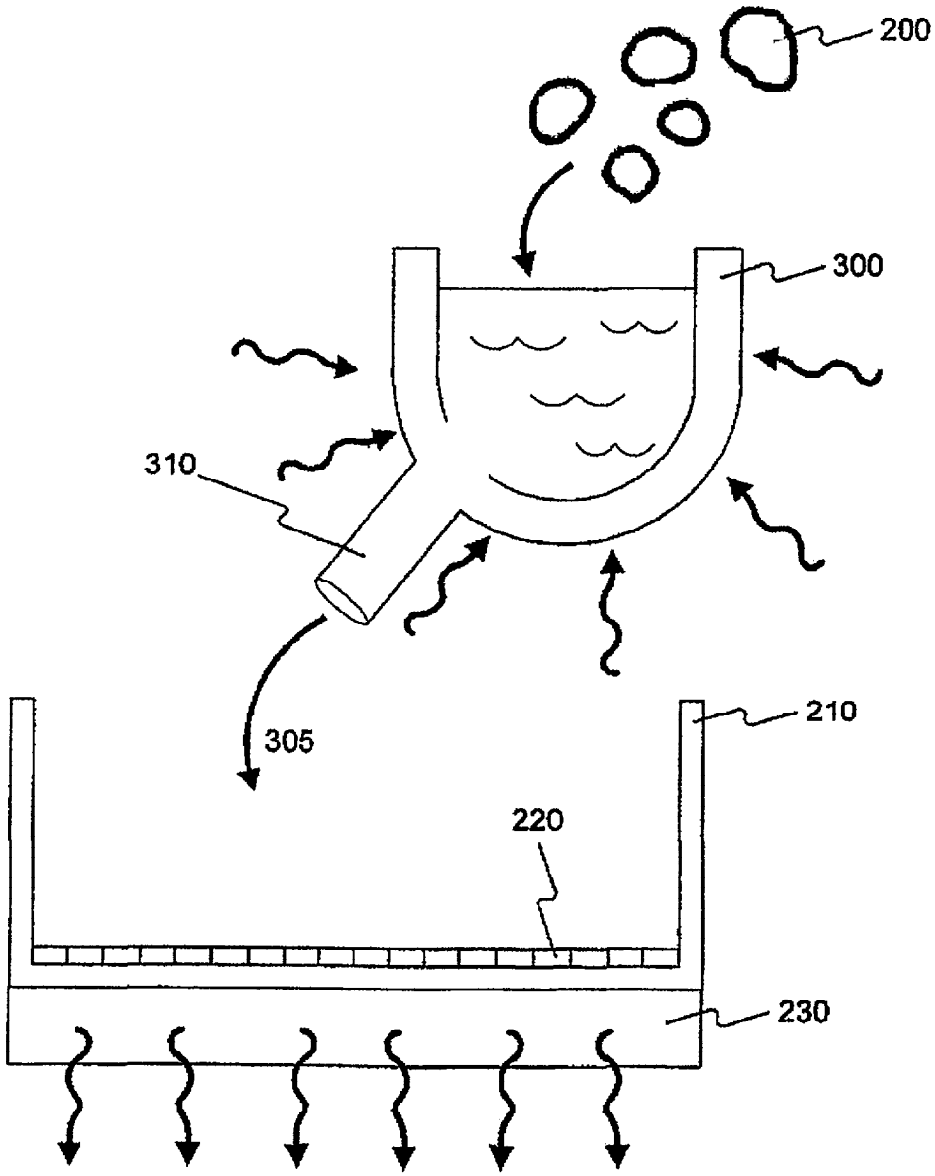
Фиг. 8E



Фиг. 8F



Фиг. 8G



Фиг. 9