



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 659 T2 2004.08.12**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 175 519 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 659.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/06565**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 914 953.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/55394**

(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **21.09.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.08.2004**

(51) Int Cl.7: **C30B 15/10**  
**C30B 15/00, C30B 29/06**

(30) Unionspriorität:

<b>124400 P</b>	<b>15.03.1999</b>	<b>US</b>
<b>521288</b>	<b>08.03.2000</b>	<b>US</b>

(73) Patentinhaber:

**Memc Electronic Materials, Inc., St. Peters, Mo.,  
US**

(74) Vertreter:

**Maiwald Patentanwalts GmbH, 80335 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(72) Erfinder:

**PHILLIPS, J., Richard, St. Peters, US; KELTNER,  
J., Steven, St. Peters, US; HOLDER, D., John, St.  
Peters, US**

(54) Bezeichnung: **MIT BARIUM DOTIERTE SILIZIUMSCHMELZE ZUR VERWENDUNG IN EINEM KRISTALLZÜCH-  
TUNGSVERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Dotieren geschmolzenen Siliziums zur Verwendung in einem Kristallzüchtungsverfahren. Spezieller betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Dotieren geschmolzenen Siliziums mit Barium zur Verwendung in Kombination mit einem Silicatiegel enthaltend einen sehr geringen Gehalt an in Silizium unlöslichen Gasen und/oder eine oder mehrere Wolfram-dotierte Schichten, so dass das Bariumdotierungsmittel die Bildung einer dünnen entglasten Schicht aus Silica auf den Innenwänden des Tiegels ohne wesentliche Bariumdotierungsmittelinlagerung in den wachsenden Rohling während des Schmelzens des Polysiliziums und durchweg während des Rohlingszüchtungsverfahrens bewirkt.

[0002] Bei der Herstellung von Siliziumeinkristallen, die durch das Czochralskiverfahren gezüchtet werden, wird zuerst polykristallines Silizium in einem Quarztiegel geschmolzen. Nachdem das polykristalline Silizium geschmolzen ist und sich ein Temperatur-Gleichgewicht eingestellt hat, wird zur Bildung eines Siliziumeinkristallrohlings ein Impfkristall in die Schmelze getaucht und nachfolgend wieder herausgezogen, während der Quarztiegel rotiert wird. Aufgrund der extrem hohen Temperaturen, die während des Rohlingswachstums erreicht werden, werden während des Rohlingswachstums die Quarztiegelwände langsam an der Grenzfläche Tiegel-Schmelze aufgelöst. Ein Nachteil der mit der Verwendung von Silicatglástiegeln verbunden ist, ist die Tatsache, dass während das Polysilizium geschmolzen wird und der Einkristallrohling wächst, Verunreinigungen auf der inneren Oberfläche des Tiegels die Bildung von Cristobalitinsele in der Silicatglasoberfläche anregen und fördern können (wobei die Inseln im allgemeinen um die Verunreinigungszone zentriert sind). Die Cristobalitinsele können während des Schmelzens unterschritten werden und als Partikel in die Siliziumschmelze gelangen, was die Bildung von Dislokationen im Siliziumrohling verursacht. Die Cristobalitinsele können zum Beispiel durch die Einwirkung einer niedrig schmelzenden eutektischen Flüssigkeit, die an der Grenzfläche zwischen Silicatglas und Cristobalit gebildet wird, unterschritten werden, wie es von Liu et al. „Reaction Between Liquid Silicon and Vitreous Silica,“ J. Mater. Res., 7(2), S. 352 (1992) beschrieben wird.

[0003] Um die Menge an in die Schmelze gelangenden Verunreinigungen zu reduzieren, haben die für die Kristallzüchtung verwendeten Silicatiegel im allgemeinen zwei verschiedene Zonen. Die äußere Zone des Tiegels, welche mit dem den Tiegel tragenden Graphitmechanismus in Kontakt steht, enthält eine hohe Blasendichte, um die Übertragung der Strahlungswärme auf die Schmelze und den Kristall zu regulieren. Die innere Zone enthält eine an Blasen

reduzierte Schichte, die im allgemeinen als klare Schicht oder blasenfreie Schicht bezeichnet wird. Diese innere Schicht ist nicht gänzlich blasenfrei und bei für die Kristallzüchtung typischen Temperaturen kann an der Tiegeloberfläche gelöstes oder eingeschlossenes Gas auf der Tiegeloberfläche Blasen bilden und in die Siliziumschmelze gelangen. Die über einen langen Zeitraum stattfindende Abgabe von Blasen kann den Abbau der inneren Schicht des Tiegels und Hohlräume in dem wachsenden Rohling verursachen. Dieser Abbau ist für das Kristallwachstum ein zeitlimitierender Faktor und kann zu einem Verlust an dislokationsfreier Struktur oder physikalischen Defekten wie etwa großen Lichtpunktdefekten im gezüchteten Kristall führen.

[0004] Es sind verschiedene Ansätze zur Reduktion der Erzeugung von Verunreinigungen bekannt, in denen die Haltbarkeit der inneren Schicht des Tiegels entweder durch Stabilisierung der Silica/Silizium-Grenzfläche oder durch Erhöhung der Blasenstabilität innerhalb der Tiegeloberfläche verbessert wird. Einige der Ansätze umfassen die Verbesserung der Stabilität durch Einstellen des Hydroxidgehalts der inneren Schicht unter einem gewissen Wert (Matsumura, Japanische Patentanmeldung 08-169798), Bildung einer Zweischichtstruktur durch das Verschmelzen einer vorgeformten Silicaröhre (die innere Schicht) in eine Unterlagenschicht (Blasenkomposit) (Watanabe et al., Japanische Patentanmeldung 08-333124) und Tempern des Tiegels in einer Wasserstoffatmosphäre bei erhöhtem Druck, um Wasserstoff so in das Silica einzubringen, dass bei Kontaktieren mit der Schmelze und nachfolgender Auflösung des Silicas Wasserstoff in den Siliziumkristall eingelagert wird, um Stapelfehler zu reduzieren.

[0005] Zusätzlich versuchten andere, die Bildung von Verunreinigungen in der Schmelze und/oder dem Kristall durch den Tiegel durch Verbesserung der Haltbarkeit des Silicas zu reduzieren, indem eine Entglasungsbeschleunigerbeschichtung verwendet wurde, welche vor dem Einbringen und Aufheizen von Polysilizium auf die Tiegeloberfläche aufgetragen wird (Hansen et al., EP 0 748 885 A1, EP 0 753 605 A1). Wenn das Polysilizium geschmolzen wird, bewirken diese Beschichtungen bei Anwesenheit der Siliziumschmelze während des Kristallziehverfahrens die Bildung einer entglasten Silicaoberfläche.

[0006] Die japanische Patentanmeldung Nr. 09191779 (JP-A-11-21196) betrifft ein Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer eines Quarztiegels durch Zugabe von CaO oder BaO zu der Siliziumschmelze in einer Menge im Bereich von 0.01 bis 10 Gew.-% als Konzentration in der Siliziumschmelze. Die Zugabe dieses Additivs wird am meisten bevorzugt vor dem Schmelzen des Polysiliziums durchgeführt.

[0007] Die japanische Patentanmeldung Nr. 06159602 (JP-A-8-2932) betrifft einen Quarztiegel mit hoher Hitzebeständigkeit. Der Tiegel wird hergestellt durch Beschichtung seiner inneren Oberfläche

mit einer Lösung, die hergestellt wird durch Lösen einer Verbindung eines Gruppe 2A-Elements in Wasser enthaltend mehr oder gleich 20 Gew.-% eines Alkohols und anschließendes Trocknen der Beschichtungslösung zur Bildung einer Beschichtungsschicht enthaltend 1–100 Mikrogramm des Gruppe 2A-Elements pro Quadratzentimeter der Schicht.

[0008] Die Europäische Patentanmeldungs-Nr. 96 304 342.7 (EP-A-0 748 885) und 96 304 341.9 (EP-A-0 753 605) betreffen einen Tiegel für eine verbesserte dislokationsfreie Einkristallzüchtung. Der Tiegel umfasst einen Körper aus Silikatglas mit einer Bodenwand und einer Seitenwand, einen ersten Entglasungsbeschleuniger auf der inneren Oberfläche der Seitenwandanordnung und einen zweiten Entglasungsbeschleuniger auf der äußeren Oberfläche der Seitenwandanordnung.

[0009] Obwohl einige Versuche unternommen wurden, die Leistungsfähigkeit des Tiegels zu verbessern und die Verunreinigung der Schmelze während des Rohlingszüchtungsverfahrens zu reduzieren, war bis zum heutigen Tag keiner dieser Versuche bezüglich der Beseitigung der gesamten Verunreinigungsbildung durch den Tiegel vollständig erfolgreich. Dementsprechend besteht im Stand der Technik immer noch Bedarf für einen verbesserten Tiegel, welcher in der Lage ist, Rohlinge mit weniger Verunreinigungen und geringeren Defektanteilen hervorzu- bringen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

[0010] Zu den Aufgaben der vorliegenden Erfindung zählen daher, die Bereitstellung der Herstellung einer verbesserten Siliziumschmelze für die Rohlingszüchtung, die Bereitstellung der Herstellung eines Tiegels, der, basierend auf dem Dotierungsgrad der Siliziumschmelze, eine kontrollierte Entglasungsschichtdicke aufweist; die Bereitstellung eines kontinuierlichen dünnen Films aus entglastem Silica auf einer Tiegeloberfläche für unterschiedliche Dotierungsgrade ohne Bildung von querlaufenden Bruchstellen an der entglasten Grenzfläche; und die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung einer Silizium/Bariumlegierung.

[0011] Kurz zusammengefasst betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung einer Siliziumschmelze in einem Silicatiegel zum Züchten eines Siliziumeinkristallrohlings. Das Verfahren umfasst zuerst Beschicken eines Tiegels, der eine Boden- und eine Seitenwandanordnung aufweist, mit Polysilizium. Der Tiegel enthält weniger als 0.5% an in Silizium unlöslichen Gasen. Das Polysilizium wird zur Bildung einer Masse geschmolzen und anschließend mit Barium dotiert, so dass eine Schicht aus entglastem Silica auf der inneren Oberfläche des Tiegels, die in Kontakt mit der geschmolzenen Masse steht, gebildet wird.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0012] **Abb. 1** stellt eine Abbildung einer Vorrichtung zum Tempern eines Wolframdotierungsmittels in die innere Oberfläche eines Tiegels dar.

[0013] **Abb. 2** zeigt eine Abbildung eines Quarztiegels

[0014] **Abb. 3** zeigt eine Abbildung einer Vorrichtung zum Tempern eines Wolframdotierungsmittels in die innere und/oder äußere Oberfläche eines Tiegels.

[0015] Entsprechende Referenzkennzeichen zeigen in allen Zeichnungen die entsprechenden Teile an.

#### Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass die Menge an Verunreinigungen, welche während des Kristallwachstumsverfahrens aus einem Tiegel in die Siliziumschmelze gelangen, durch das Dotieren der Siliziumschmelze mit Barium oder einer Barium enthaltenden Verbindung und durch die Verwendung eines Quarztiegels enthaltend eine sehr geringe Konzentration an in Silizium unlöslichen Gasen und/oder mit einer oder mehreren Wolfram dotierten Schichten, reduziert werden kann. Das Barium ist dazu in der Lage, die Entglasung der Silicatiegeloberfläche zu bewirken. Überraschend zeigte sich, dass die Bildung der entglasten Schicht auf der Silicaoberfläche so gesteuert werden kann, dass es während der Kristallzüchtung zu keiner signifikanten Bruchbildung und/oder Abgabe von Partikeln in das geschmolzene Silizium kommt. Der Reaktionsweg für die Bildung der entglasten Schicht vermeidet Porosität und Insel-Unterschneiden aus Abbauprodukten, die in der entglasten Schicht eingeschlossen werden können. Ferner kann die Bildung der entglasten Schicht relativ zu den verschiedenen Stufen der Kristallzüchtung so gesteuert werden, dass an kritischen Stellen während der Kristallzüchtung die Oberfläche die Abgabe von unlöslichen Gasen aus den Wänden des Tiegels ermöglicht und damit weniger Kristallhöhlräume und eine reduzierte Partikelbildung erreicht werden.

[0017] **Abb. 2** zeigt einen konventionellen Quarztiegel **10**, welcher gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Der Tiegel **10** weist eine Bodenwandanordnung **12** und Seitenwandanordnung **14** auf, welche sich von dem Boden **12** nach oben erstreckt und einen Hohlraum zur Aufnahme von geschmolzenem Halbleitermaterial definiert. Die Seitenwandanordnung **14** und die Bodenwand **12** weisen entsprechende innere Oberflächen **16**, **18** und äußere Oberflächen **20**, **22** auf. Während des Schmelzens des Polysiliziums der vorliegenden Erfindung und während des Rohlingszüchtungsverfahrens innerhalb eines Silicatiegels wechselwirkt das Barium, welches in der Siliziumschmelze enthalten ist, mit dem Silicatiegel und stellt Kristallisationskeim-

stellen an der Tiegeloberfläche bereit, wo sich stabile Kristallkeime bilden und bewirken, dass das Silikatglas an der Tiegeloberfläche kristallisiert und eine im wesentlichen einheitliche und kontinuierliche entglaste Hülle aus Cristobalit auf der Oberfläche des Tiegels bildet. Barium kann der Siliziumschmelze als elementares Barium oder als Barium enthaltende Verbindung zugegeben werden. Auf der inneren Oberfläche des Tiegels bildet sich bis zur Schmelzlinie eine im wesentlichen einheitliche und kontinuierliche entglaste Hülle und wird kontinuierlich während des Kristallzuchtungsverfahrens regeneriert, wenn die Schmelze die Hülle auflöst. Die im wesentlichen einheitliche und kontinuierliche entglaste Hülle, welche auf der inneren Oberfläche des Tiegels gebildet wird, löst sich im wesentlichen einheitlich auf, wenn sie in Kontakt mit der Siliziumschmelze steht. So werden Dislokationen, welche sich während der Kristallzucht bilden, minimiert, da der wesentliche Teil der Partikel durch die entglaste Hülle nicht in die Schmelze abgegeben wird.

[0018] Die kontinuierliche Schicht aus entglastem Silica, welche aufgrund der Wechselwirkung des Bariums mit der Silicaoberfläche gebildet wird, wird nicht sofort beim Heizen und Schmelzen des dotierten Polysiliziums gebildet. Nachdem das Bariumdotierungsmittel und das Polysilizium in den Tiegel gefüllt worden sind und das Schmelzen anfängt, bewirkt das Barium zunächst die Entglasung der Seitenwände des Tiegels, die in Kontakt mit der Schmelze stehen. Da die Entglasung des Tiegels nicht sofort beim Heizen des Polysiliziums und des Bariumdotierungsmittels einsetzt, können in der Tiegelmatrix enthaltene, in Silizium unlösliche Gase wie etwa Argon aus der Tiegeloberfläche entweichen und die Schmelze verlassen, bevor sie in den wachsenden Rohling als Hohlraumdefekte eingebaut werden. Nachdem das Barium-dotierte Silizium in einen Silicatiegel eingebracht und geschmolzen wurde, was die Bildung einer entglasten Schicht auf der Tiegeloberfläche bewirkt, wird ein Siliziumeinkristall gezüchtet. Es sind mehrere Verfahren zur Kristallzucht im Stand der Technik bekannt, wie etwa die in U.S.-Patent-Nr. 3,953,281 und U.S.-Patent-Nr. 5,443,034 beschriebenen.

[0019] Barium oder Barium enthaltende Verbindungen werden als Dotierungsmittel gemäß der vorliegenden Erfindung in der Siliziumschmelze verwendet, um die Entglasung der Silicaoberfläche während des Schmelzens des Polysiliziums und während des Züchtens des Siliziumeinkristallrohlings zu fördern. Geeignete Bariumverbindungen, die als Dotierungsmittel verwendet werden können, umfassen z. B. Bariumoxide, -carbonate, -silikate, -acetate, -silizide, -hydride, -chloride, -hydroxide und -oxalate. Barium kann die Form eines Elements, eines Ions oder eines Ionenpaares mit einem organischen Ion haben. Bevorzugte Bariumverbindungen umfassen Bariumhydroxid, Bariumcarbonat und Bariumsiliziumoxid. Die Bariumdotierungsmittel der vorliegenden Erfindung

werden so verwendet, dass keine wesentlichen Mengen an Barium in den Körper des wachsenden Kristalls eingelagert werden und Kristalleigenschaften wie Sauerstoff induzierte Stapelfehler, Punktdefekt-Cluster, Minoritätenträger-Lebenszeit und Gateoxid Integrität nicht beeinflusst werden. Es wird bevorzugt, dass nicht mehr als etwa 5 ppbw, bevorzugt nicht mehr als etwas 3 ppbw und noch mehr bevorzugt nicht mehr als etwa 2 ppbw in den Körper des wachsenden Kristalls eingelagert werden.

[0020] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Einbringung eines Bariumdotierungsmittel in die Siliziumschmelze, zur Herstellung der dotierten Siliziumschmelze in einem Tiegel, durch die Zugabe eines mit Polysilizium in fester Form legierten Bariumdotierungsmittels zu einem Silicatiegel erleichtert. Der Ausdruck „Legierung“ oder „legiert“, wie er hier verwendet wird, bezieht sich auf eine Substanz, die aus zwei oder mehreren Metallen (einer „intermetallischer“ Verbindung), aus einem Metall und einer Metallverbindung oder aus zwei Metallverbindungen zusammengesetzt ist. Barium/Silizium stellt ein Beispiel einer Legierung zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung dar. Bei niedrigeren Bariumkonzentrationen in der Barium/Silizium-Legierung wird das Barium im wesentlichen in der Siliziummatrix aufgelöst, und es tritt im wesentlichen keine direkte chemische Reaktion zwischen dem Barium und dem Silizium auf. Während die Menge an Barium in der Barium/Silizium-Legierung ansteigt, wird die Löslichkeitsgrenze von Barium in Silizium erreicht, und es können chemische Barium/Silizium-Verbindungen wie etwa  $BaSi_2$  und  $BaSi$  in der Legierung gebildet werden. So kann die Barium/Silizium-Legierung bei höheren Bariumkonzentrationen zwei Verbindungen umfassen, nämlich in Silizium gelöstes Barium und chemische Barium/Silizium-Verbindungen.

[0021] Die Legierungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung können unter Verwendung von zum Beispiel eines Induktionsschmelzofens hergestellt werden. Es wird zunächst ein granuläres, barrenförmiges oder eine Mischung eines granularen und barrenförmigen Polysiliziums in den Ofen gegeben und darin bei geeigneter Temperatur geschmolzen. Wenn die Temperatur des geschmolzenen Siliziums im Gleichgewicht ist, wird dem geschmolzenen Silizium eine geeignete Menge an Bariumdotierungsmittel zugegeben. Die Silizium/ Dotierungsmittelmischung wird gründlich gerührt und gemischt. Schließlich wird die Hitze entfernt und die Mischung verfestigt gelassen, um eine dotierte Polysiliziumlegierung gemäß der vorliegenden Erfindung zur Verwendung für das Züchten eines Siliziumeinkristallrohlings zu bilden. Der Fachmann erkennt, dass das legierte Polysilizium zum Schmelzen direkt in einen Silicatiegel eingefüllt werden könnte oder mit einer gewissen Menge an unverbrauchtem Polysilizium gemischt werden könnte, um die Menge an Bariumdotierungsmittel, welche zur Steuerung der Entglasung der Silicaoberfläche in die Schmelze gelangt, richtig einzu-

stellen.

[0022] In einer alternativen Ausführungsform kann die Herstellung des Barium-dotierten geschmolzenen Siliziums der vorliegenden Erfindung durch die direkte Zugabe von Barium zu dem das geschmolzene Silizium enthaltenden Tiegel bewerkstelligt werden. In dieser Ausführungsform wird zunächst barrenförmiges, granulares oder eine Mischung von barrenförmigem und granularem Polysilizium in einem Tiegel, welcher sich in einer Kristallzüchtungsvorrichtung befindet, geschmolzen. Nachdem die Temperatur des geschmolzenen Siliziums in dem Tiegel im Gleichgewicht ist, wird Barium direkt zu dem geschmolzenen Silizium zugegeben und das Kristallzüchtungsverfahren begonnen. Alternativ kann gleichzeitig Polysilizium und Dotierungsmittel zugegeben und dann zusammen geschmolzen werden. Diese Ausführungsformen bewirken, dass sich die entgaste Schicht des Silicas auf dem Tiegel später in dem Kristallzüchtungsverfahren bildet als bei dem legierungsartigen Dotieren, welches oben beschrieben wird. Bei dem selben Dotierungsgrad bewirkt das legierungsartige Dotieren eine schnellere Entglasung der Silicaoberfläche, da das Dotierungsmittel während des gesamten Siliziumschmelzverfahrens vorhanden ist, so dass die Entglasung früher beginnen kann. Das Dotieren nach dem Schmelzen des Siliziums führt zu einer langsameren Entglasung des Silicas, da die Kinetik der Reaktion langsamer ist, da das Dotierungsmittel mehr Zeit benötigt, um mit dem Polysilizium gemischt zu werden und um die Silicaoberfläche zu erreichen.

[0023] Die Menge an Barium oder Barium enthaltender Verbindung, welche mit dem Polysilizium legiert und geschmolzen wird oder direkt vor der Rohlingszüchtung zu dem geschmolzenen Polysilizium in die Kristallzüchtungsvorrichtung zugegeben wird, sollte so gewählt werden, dass sich auf der Tiegelerwand, welche im Kontakt mit dem dotierten geschmolzenen Silizium steht, eine dünne, kontinuierliche Schicht von entglastem Silica bildet. Eine dünne, kontinuierliche Schicht an entglastem Silica ermöglicht es, dass sich Spannungen in der Schicht gleichmäßig über die gesamte Schicht verteilen, was zu einer im wesentlichen rissfreien Oberfläche führt. Die kontinuierliche Schicht ermöglicht aufgrund der kinetischen Bildungsgeschwindigkeit während des Kristallwachstums die Auflösung von Fehlstellen in der Tiegeleroberfläche und reduziert so die Einführung von Hohlraumdefekten in den wachsenden Rohling. Die Menge an Bariumdotierungsmittel in dem geschmolzenen Silizium, die zur Herstellung einer dünnen, kontinuierlichen, rissfreien Oberfläche notwendig ist, variiert in Abhängigkeit von der Größe des Tiegels. Die vorliegende Erfindung ist geeignet für das Erzeugen einer entglasten Schicht für alle Tiegelgrößen, umfassend, aber nicht beschränkt auf 14 Inch- bis 32 Inch-Tiegel. Ferner liegen Einzel- oder Doppelkammertiegel innerhalb des Umfangs der vorliegenden Erfindung. Die Menge an Barium, die notwendig ist,

um die Entglasung zu erreichen, ist eine Funktion des verwendeten Ziehverfahrens sowie der Konstruktion und Konfiguration der Heißzone. Heißzonen werden im allgemeinen als entweder „konventionelle“ Heißzonen oder „fortgeschrittene“ Heißzonen charakterisiert.

[0024] Konventionelle Heißzonen werden üblicherweise bei zwischen etwa 50°C und etwa 150°C höheren Temperaturen eingesetzt als fortgeschrittene Heißzonen. Fortgeschrittene Heißzonen sind im allgemeinen besser isoliert und verwenden Spülleitungen, so dass die Temperaturen nicht so hoch sein müssen wie bei konventionellen Heißzonen.

[0025] Die Menge an Barium, die notwendig ist, um eine ausreichende Entglasung zu erzeugen, wird basierend auf dem Volumen der Siliziumcharge, dem benetzten Bereich der Tiegeleroberfläche und der Art der verwendeten Heißzone bestimmt. Wie Gleichung (1) zeigt, sollte die Menge an Barium geteilt durch das Volumen an Polysiliziumcharge geteilt durch die benetzte Fläche des Tiegels mindestens etwa  $1.5 \times 10^{-8}$  g/cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> für konventionelle Heißzonen und mindestens etwa  $6 \times 10^{-7}$  g/cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup> für fortgeschrittene Heißzonen betragen.

$$\text{Barium (g)/Volumen der Si-Charge (cm}^3\text{)/benetzte Fläche des Silicas (cm}^2\text{)} \quad (1)$$

[0026] Der Fachmann erkennt, dass eine kontrollierte Dicke der entglasten Schicht einfach durch das Variieren der Menge an zugegebenem Barium erreicht werden kann. Die Variablen wie etwa die Chargenzusammensetzung, die Ziehtechnik und die Vorrichtung, sowie die Ziehzeit können die Verwendung von dickeren oder dünneren entglasten Schichten erfordern, um die Vorteile der vorliegenden Erfindung zu erreichen.

[0027] In einer alternativen Ausführungsform kann das Barium-dotierte geschmolzene Silizium der vorliegenden Erfindung in einen Tiegel gegeben werden, welcher einen Entglasungsbeschleuniger auf der äußeren Oberfläche aufweist. Bezugnehmend auf **Abb. 2**, befindet sich der Entglasungsbeschleuniger **24** auf der äußeren Oberfläche **20** der Seitenwandanordnung **14**. Die äußere Oberfläche des Tiegels wird vor der Befüllung mit dem dotierten Polysilizium der vorliegenden Erfindung durch das Aufbringen einer Beschichtung auf der äußeren Oberfläche des Tiegels durch z. B. Tropbeschichten oder Sprühen präpariert, wodurch eine Schicht mit einer hohen Dichte an Keimstellen auf der äußeren Oberfläche gebildet wird. Wenn der Tiegel aufgeheizt wird, um das dotierte Polysilizium zu schmelzen und einen Siliziumrohling zu bilden, reagiert der Entglasungsbeschleuniger mit dem Silikatglas und bildet auf der äußeren Oberfläche des Tiegels kristalline Keime. Während des weiteren Schmelzverfahrens agieren die Siliziumschmelze und der Graphitheizer als Reduktionsmittel und beschleunigen ausgehend von den Keimstellen das schnelle Wachstum dieser kristalli-

nen Keime auf der Oberfläche in radialer Richtung. In Anwesenheit der dotierten Siliziumschmelze und des Graphitheizers wachsen diese kristallinen Keime zusammen, so dass eine kontinuierliche keramische Hülle auf dem Tiegel gebildet wird, welche die mechanische Festigkeit des Tiegels erhöht und dessen Reaktivität mit der Graphitvorrichtung reduziert.

[0028] Für das Beschichten der äußeren Oberfläche des Tiegels geeignete Entglasungsbeschleuniger umfassen Erdalkalimetalloxide, -carbonate, -hydroxide, -oxalate, -silicate, -fluoride, -chloride und -peroxide, Bortrioxid und Phosphorpentoxid. Andere Entglasungsbeschleuniger wie etwa Titandioxid, Zircondioxid, Eisenoxid, Ionenpaare eines Erdalkalimetallkations und eines organischen Anions, umfassend Erdalkalimetallformiate, -acetate, -propionate, -salicylate, -stearate und -tartrate und Beschleuniger, die Übergangsmetalle, feuerfeste Metalle, Lanthanide oder Actinide können auch, obwohl weniger bevorzugt, verwendet werden, um die äußere Oberfläche zu beschichten.

[0029] Der Entglasungsbeschleuniger ist vorzugsweise ein Erdalkalimetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calcium, Barium, Magnesium, Barium und Beryllium. Das Erdalkalimetall kann in jeglicher Form vorliegen, die an der Tiegeloberfläche haftet. Das Erdalkalimetall kann in Form des Elements (z. B. Ba), des freien Ions (z. B.  $Ba^{2+}$ ) oder eines Ionenpaars mit einem organischen Anion wie etwa Oxid, Hydroxid, Peroxid, Carbonat, Silicat, Oxalat, Formiat, Acetat, Propionat, Salicylat, Stearat, Tartrat, Fluor oder Chlor vorliegen. Vorzugsweise ist der Entglasungsbeschleuniger ein Oxid, Hydroxid, Carbonat oder Silicat eines Erdalkalimetalls.

[0030] Die äußere Beschichtung muss genügend Entglasungsbeschleuniger enthalten, um eine Schicht aus im wesentlichen entglastem Silica zu initiieren. Im allgemeinen stellt eine Konzentration von mindestens etwa 0.10 mM eines Erdalkalimetalls pro tausend Quadratcentimeter eine gleichmäßige Beschichtung bereit, die die Entglasung fördern kann. Ein außen beschichteter Tiegel weist vorzugsweise eine Erdalkalimetallkonzentration auf, die sich im Bereich von etwa 0.10 mM/1000  $cm^2$  bis etwa 1.2 mM/1000  $cm^2$  und mehr bevorzugt im Bereich von etwa 0.30 mM/1000  $cm^2$  bis etwa 0.60 mM/1000  $cm^2$  bewegt. Die äußere Tiegeloberfläche kann mit jedem Verfahren, welches den Entglasungsbeschleuniger auf der Oberfläche abscheidet wie etwa Tropfbeschichtungs- oder Sprühbeschichtungsverfahren beschichtet werden.

[0031] In einer alternativen Ausführungsform kann das dotierte geschmolzene Silizium der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einem Tiegel verwendet werden, der sehr geringe Mengen an Gasen enthält, welche in Silizium unlöslich sind (siehe U.S.-Patent-Nr. 5,913,975 und WO-A-99/40242, die beide Dokumente im Namen der gegenwärtigen Erfinder darstellen und beide nach dem frühesten Prioritätsdatum der vorliegenden Anmeldung veröffentlicht

wurden). Ein solcher Tiegel hilft, Defekte zu reduzieren, welche durch unlösliche Gase wie etwa Argon verursacht werden und welche während des Rohlingswachstums aus dem Tiegel entweichen können. [0032] Dieser sehr geringe Mengen an in Silizium unlöslichen Gasen enthaltende Tiegel wird durch Schmelzen des Tiegels in einer Atmosphäre mit einer reduzierten Menge an unlöslichen Gasen wie etwa Argon hergestellt. Indem der Tiegel in dieser Art von Atmosphäre geschmolzen wird, weisen die Blasen, welche sich in der Tiegelmatrix bilden, einen reduzierten Anteil an unlöslichen Gasen wie etwa Argon auf. So werden unlösliche Gase verursachende Kristallhohlraumdefekte in dem Kristall minimiert oder eliminiert, wenn die Blasen in die Schmelze gelangen, wenn der Tiegel sich während der Kristallzüchtung auflöst.

[0033] Die Gasatmosphäre, welche die Vorrichtung zum Schmelzen des Tiegels umgibt, enthält weniger als etwa 0.5%, mehr bevorzugt weniger als etwa 0.1% und am meisten bevorzugt weniger als etwa 0.01% der in Silizium unlöslichen Gase. Der Ausdruck „unlöslich in Silizium“, wie er hier verwendet wird, bedeutet, dass das Gas praktisch nicht mit dem flüssigen Silizium reagiert und in der Lage ist, in flüssigem Silizium ohne wesentliche Auflösung bestehen zu bleiben. Geeignete Atmosphären können synthetische Luft, eine Mischung aus Stickstoff und Sauerstoff oder reinen Stickstoff umfassen.

[0034] In einer alternativen Ausführungsform kann das dotierte geschmolzene Silizium gemäß der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einem Tiegel, welcher eine oder mehrere Wolfram-dotierte Schichten aufweist, verwendet werden. Die Schichten verhalten sich so ähnlich als wenn sie blasenfrei wären und können blasenfrei sein. Wenn das dotierte geschmolzene Silizium gemäß der vorliegenden Erfindung in Kombination mit einer Wolfram dotierten Schicht auf der inneren Oberfläche verwendet wird, vermindert die entglaste Schicht zusammen mit der blasenreduzierten Schicht die Menge an Verunreinigungen in der Schmelze. Eine Wolfram dotierte Schicht auf der äußeren Oberfläche des Tiegels kann den Tiegel verstärken und seine Reaktivität reduzieren. Überraschenderweise bewirkt das Wolframdotierungsmittel in der Quarzmatrix, dass Blasen in der behandelten Oberfläche des Quarztiegels kollabieren und sich während nachfolgendem thermischen Gebrauch nicht wieder bilden, ohne Ausdiffundieren des Wolframs aus der Tiegeloberfläche oder Verunreinigung des wachsenden Rohlings, was zu einem Verlust an dislokationsfreiem Wachstum und/oder einer Reduktion der Kristallqualität führen kann.

[0035] In **Abb. 1** wird eine Vorrichtung **2** zum Tempern von Wolframdotierungsmitteln in die innere Oberfläche eines Tiegels **4** gemäß der vorliegenden Erfindung gezeigt. In **Abb. 1** umfasst die Vorrichtung **2** einen horizontalen Auflagetisch **10**, elektrische Leitungen **12** und **14**, welche mit einer Energiequelle (nicht gezeigt) verbunden sind, eine Inertgaseinlass-

leitung **16**, welche mit einer Inertgasquelle (nicht gezeigt) verbunden ist, eine Inertgasauslassleitung **18** und eine Wolframquelle **20**. Das Inertgas entfernt Sauerstoff von der Wolframquelle, um eine ungewünschte Oxidation der Quelle und die Bildung von festen Oxiden zu reduzieren. Geeignete Inertgase können z. B. Argon, Helium, Xenon und ähnliche umfassen. Der horizontale Auflagetisch **10** trägt den Tiegel, welcher behandelt wird, und kann z. B. Edelstahl, Glas oder Keramik umfassen. Der Tisch **10** weist in seine Oberfläche gebohrte Löcher **22** und **24** auf, um der Inertgaseinlassleitung **16** und der Inertgasauslassleitung **18** Zugang zu dem Umfeld, welches den zu behandelnden Tiegel umgibt, zu gewähren. Ferner weist der Tisch **10** in seine Oberfläche gebohrte Löcher **26** und **28** auf, um den elektrischen Leitungen **12** und **14** Zugang zur Wolframquelle **20** zu gewähren.

[0036] Wenn die elektrischen Leitungen **12** und **14** mit Energie versorgt werden, um die Wolframquelle **20** aufzuheizen, wird ein Wolframdampf innerhalb des Innenraumes des Tiegels erzeugt. Bevor die Wolframquelle **20** geheizt wird und Wolframdampf erzeugt wird, wird Inertgas in die Umgebung der Wolframquelle **20** durch die Inertgaseinlassleitung **16** eingeleitet. Das Inertgas wird während des Beheizens der Quelle und der Erzeugung des Wolframdampfes kontinuierlich in die Umgebung der Wolframquelle **20** eingeleitet. Das Inertgas wird durch die Inertgasauslassleitung **20** aus der Umgebung der Wolframquelle entfernt. Dieses kontinuierliche Spülen der Umgebung der Wolframquelle **20** entfernt im wesentlichen allen Sauerstoff aus der Umgebung der Wolframquelle **20**. Der Fluss des Spülgases sollte so eingestellt sein, dass er ausreicht, um im wesentlichen den gesamten Sauerstoff zu entfernen, so dass die Bildung von festen Oxiden im wesentlichen eliminiert wird. Es muss angemerkt werden, dass der Fachmann erkennt, dass kleine Mengen an Dichtungsmitteln, wie etwa Vakuumpfett, Silikon oder andere geeignete Dichtungsmittel zwischen dem Tiegel und dem Auflagetisch verwendet werden können, um sicherzustellen, dass die Menge an Sauerstoff, die in die Umgebung der Wolframquelle gelangt, reduziert wird. Ferner kann verminderter Druck anstelle oder in Kombination mit Inertgas verwendet werden, um die Sauerstoffkonzentration im Bereich der Wolframquelle zu reduzieren.

[0037] Das gasförmige Wolfram, welches durch die beheizte Wolframquelle in der im wesentlichen sauerstofffreien Umgebung erzeugt wird, diffundiert in die innere Oberfläche des Tiegels. Die Wolframquelle wird auf eine erhöhte Temperatur geheizt, was wiederum die Temperatur auf der inneren Oberfläche erhöht, um die Diffusion zu erleichtern. Die innere Oberfläche des Tiegels wird im allgemeinen dem gasförmigen Wolfram für einen Zeitraum von etwa 1 Stunde bis etwa 10 Stunden, mehr bevorzugt von etwa 2 Stunden bis etwa 8 Stunden, noch mehr bevorzugt von etwa 4 Stunden bis etwa 6 Stunden und

am meisten bevorzugt von etwa 5 Stunden ausgesetzt, um eine Wolfram dotierte Schicht zu erzeugen, die nicht weniger als etwa 100 ppba (parts per billion atomic) Wolfram, vorzugsweise nicht weniger als etwa 200 ppba Wolfram, und am meisten bevorzugt nicht weniger als etwa 300 ppba Wolfram auf der inneren Oberfläche des Tiegels enthält. Das Wolfram wird zwischen etwa 0.1 Millimeter und etwa 4 Millimeter in die innere Oberfläche eindiffundiert, um eine Wolfram dotierte Schicht auf dieser Oberfläche mit einer Tiefe zu erzeugen, die gleich der Tiefe des eindiffundierten Wolframs ist. Wolfram kann in Tiegel aller Größen eindiffundiert werden, um die Leistungsfähigkeit zu steigern. Der Fachmann erkennt, dass durch längeres Tempern das Wolfram tiefer in die innere Oberfläche eingetempert werden kann, falls die kommerzielle Nachfrage entstehen sollte. Die Wolfram dotierte Schicht verhält sich bei Verwendung in einem Kristallzüchtungsverfahren wie eine blasenfreie Schicht, und könnte eine solche sein.

[0038] Der Fachmann erkennt auch, dass das eingetemperte Wolfram keinen scharfen Übergang von z. B. 100 ppba auf 0 ppba innerhalb des Tiegels erzeugt. Es wird während des Eintemperns des Wolframs in die Oberfläche ein Gradient erzeugt, und obwohl eine Wolfram dotierte Schicht mit einer Dicke von z. B. 4 Millimetern erzeugt wird, diffundiert etwas Wolfram über 4 Millimeter hinaus in den Tiegel.

[0039] Der Ausdruck "blasenfreie Schicht", so wie er hier gebraucht wird, kann bedeuten, dass die Schicht völlig frei von Blasen ist oder dass sie im wesentlichen frei von Blasen ist. Zur Zeit übliche analytische Nachweisverfahren zum Identifizieren von Blasen in Quarztiegeln sind in der Lage, Blasen, die einen Durchmesser von etwa 15 Mikrometern in einem großen Blickwinkel im Bereich von einigen Millimetern zu identifizieren. Wenn Wolfram in die innere Oberfläche eines Tiegels gemäß der vorliegenden Erfindung in eine Tiefe von etwa 0.1 Millimeter bis etwa 4 Millimeter eingetempert wird, weist der Bereich, welcher Wolfram enthält, 0 Blasen pro Kubikmillimeter auf, welche einen Durchmesser von mindestens etwa 15 Mikrometern aufweisen. In gleicher Weise enthält der Tiegel nach den für ein Rohlingszüchtungsverfahren typischen thermischen Zyklen 0 Blasen pro Kubikmillimeter auf welche einen Durchmesser von mindestens etwa 15 Mikrometern aufweisen. Der Fachmann erkennt, dass mit der Verbesserung der analytischen Nachweismethoden und der Möglichkeit, Blasen nachzuweisen, die einen kleineren Durchmesser aufweisen, es bevorzugt werden würde, dass die Menge an Wolfram, die in die Tiegeloberfläche eingetempert wird, entsprechend angepasst wird, um einen Grad an nicht detektierbaren Blasen in dem Wolfram dotierten Bereich wie oben erörtert zu erreichen.

[0040] Wenn der Tiegel mit der Wolfram dotierten Schicht nachfolgend in einem Kristallziehverfahren verwendet wird, wird der Tiegel aufgrund der extremen Bedingungen, die für das Rohlingswachstum notwendig sind, langsam in der Siliziumschmelze

aufgelöst. So gelangt das Wolfram, welches in der Quarzmatrix enthalten ist, die in der Schmelze aufgelöst wird, in die Siliziumschmelze. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass das Wolfram nicht in nachweisbaren Mengen in den wachsenden Rohling eindringt. Es gibt scheinbar zwei Gründe dafür. Zum einen ist keine wesentliche Menge an Wolfram in der Schmelze vorhanden, da solch geringe Mengen Wolfram zum Eintempnen in den Tiegel benötigt werden, um den erwünschten Effekt zu erreichen. Zum anderen tendiert Wolfram dazu, in flüssigem Silizium zurückzubleiben und nicht in den wachsenden Rohling einzukristallisieren zu werden, da Wolfram einen sehr niedrigen Segregationskoeffizienten aufweist.

[0041] Für eine alternative Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann Wolfram in die innere und/oder äußere Oberfläche eines Quarztiegels eingetempert werden, um Wolfram dotierte Schichten sowohl auf der inneren als auch der äußeren Oberfläche zu erzeugen. Das Eintempnen von Wolfram in die äußere Oberfläche des Tiegels, um eine Wolfram dotierte Schicht zu erzeugen, kann die mechanische Festigkeit des Tiegels erhöhen, um die Deformation des Tiegels während des Rohlingswachstums zu reduzieren. Zusätzlich reduziert eine Wolfram dotierte Schicht auf der äußeren Oberfläche die Reaktivität des Tiegels mit den Graphitalthestrukturen, die den Tiegel halten, und daher die Menge an Verunreinigungen, die den wachsenden Rohling und die Siliziumschmelze umgeben.

[0042] **Abb. 3** zeigt eine Vorrichtung **40** zum Eintempnen von Wolfram in die innere und/oder äußere Oberfläche des Quarztiegels. Zusätzlich zu den Bestandteilen, die in der Vorrichtung zum Eintempnen von Wolfram in die innere Oberfläche des Quarztiegels, wie sie in **Abb. 1** gezeigt wird, dargestellt werden, umfasst die Vorrichtung **40** einen Behälter **42**, ein zweites Wolframelement **44**, eine zweite Inertgaseinlassleitung **30**, eine zweite Inertgasauslassleitung **32** und einen zweiten Satz an Stromleitungen **34** und **36**, die mit einer Stromquelle (nicht gezeigt) verbunden sind. Der Behälter **42** kann z. B. Glas, Edelstahl oder Keramik umfassen und sollte genau auf die horizontale Auflagefläche **10** passen, um eine gute Dichtung sicher zu stellen, um Eindringen von Sauerstoff in den Inertgas-gespülten Bereich zu verhindern. Die zweite Wolframquelle **44** gleicht der Wolframquelle wie oben beschrieben, und die Inertgaseinlass- und -auslassleitungen **30** bzw. **32** spülen den Behälter während des Temperns.

[0043] Die innere und äußere Oberfläche des Quarztiegels kann mit einer Vorrichtung, die in **Abb. 3** gezeigt wird, behandelt werden, so dass Wolfram in beide Oberflächen eingetempert wird, um Wolfram dotierte Schichten zu erzeugen. Die innere Oberfläche des Tiegels wird wie oben beschrieben behandelt, so dass die Wolframquelle **20** mit Energie versorgt wird, um Wolfram in die innere Oberfläche des Tiegels bis zur gewünschten Tiefe einzutempnen. Außerdem wird die Wolframquelle **44** mit Energie

versehen, um Wolfram in die äußere Oberfläche des Tiegels einzutempnen. Die Bereiche, welche die beiden Wolframquellen umgeben, werden kontinuierlich während des Heizens der Quelle mit dem Inertgas gespült, um die Anwesenheit von Sauerstoff zu minimieren und die Möglichkeit der Oxidation der Quelle und die Bildung von festen Oxiden zu reduzieren.

[0044] Die zweite Wolframquelle wird mit Energie versehen und geheizt, um Wolfram in die äußere Oberfläche des Tiegels einzutempnen. Die äußere Oberfläche des Tiegels wird im allgemeinen für einen Zeitraum von etwa 1 Stunde bis etwa 10 Stunden, mehr bevorzugt von etwa 2 Stunden bis etwa 8 Stunden, noch mehr bevorzugt von etwa 4 Stunden bis etwa 6 Stunden und am meisten bevorzugt von etwa 5 Stunden gasförmigem Wolfram ausgesetzt, um eine Wolfram dotierte Schicht zu erzeugen, die nicht weniger als etwa 100 ppba Wolfram, bevorzugt nicht weniger als etwa 200 ppba Wolfram und am meisten bevorzugt nicht weniger als etwa 300 ppba Wolfram in der äußeren Oberfläche des Tiegels enthält. Das Wolfram wird zwischen etwa 0.1 Millimeter und etwa 6 Millimeter in die äußere Oberfläche eindiffundiert, um eine Wolfram dotierte Schicht auf dieser Oberfläche zu erzeugen, die eine Tiefe gleich der Tiefe des eindiffundierten Wolframs aufweist. Der wolframhaltige Bereich weist 0 Blasen pro Kubikmillimeter auf, welche einen Durchmesser von mindestens etwa 15 Mikrometern aufweisen.

[0045] Der Fachmann sollte erkennen, dass die äußere Oberfläche eines Tiegels alleine behandelt werden kann, um einen Tiegel zu erzeugen, bei dem Wolfram nur in die äußere Oberfläche eingetempert wird. Diese Erzeugung einer Wolfram dotierten Schicht auf der äußeren Oberfläche alleine kann unter Verwendung der Vorrichtung, wie sie in **Abb. 3** gezeigt wird, erreicht werden, indem einfach die zweite Quelle für die gewünschte Zeit mit Energie versehen wird. In dieser Ausführungsform wird nur die äußere Oberfläche getempert, da die Wolframquelle zur Behandlung der inneren Oberfläche nicht mit Energie versorgt wird.

[0046] In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann vor der Herstellung des Barium-dotierten Polysiliziums und der Befüllung des Tiegels Wolfram durch Verwendung einer metallorganischen Wolfram-haltigen Verbindung in die innere Oberfläche, in die äußere Oberfläche oder in die innere und äußere Oberfläche eines Quarztiegels eingetempert werden. In dieser Ausführungsform stellt die metallorganische Verbindung eine Lösung einer Wolframverbindung in einem organischen Lösungsmittel dar. Die Verbindung wird auf die innere Oberfläche, auf die äußere Oberfläche oder sowohl auf die innere als auch äußere Oberfläche des Tiegels bis zu einer Dicke von etwa 500 bis etwa 2000 Angström aufgetragen und trocknen gelassen. Darauf folgend wird auf den behandelten Tiegel eine Schicht Silica unter Verwendung von Silikagel aufgetragen, welches zur Bildung einer Silicaschicht trocknet. Das Be-

schichten mit Silikagel kann wiederholt werden, um mehrere Schichten zu erzeugen. Der Tiegel wird darauffolgend bei Temperaturen von etwa 550°C bis etwa 900°C für einen Zeitraum von etwa 1 bis etwa 10 Stunden getempert, um die zwei Schichten zu interdiffundieren, so dass die physikalische Struktur der Silicamatrix verändert wird, was aufgrund der erhöhten Gaslöslichkeit, wie oben beschrieben, zum Kollaps der Blasen führt. Während des Temperns werden mindestens 100 ppba Wolfram in die Tiegeloberfläche diffundiert und die organischen Verbindungen verdampft.

[0047] In einer alternativen Ausführungsform zu den oben beschriebenen Beschichtungsschritten, kann das Vermischen der Silica- und Wolframverbindungen unter Verwendung von geeigneten Precursorlösungen wie etwa Wolframisopropoxid und Tetraethylorthosilikat angewendet werden. Die vermischten Verbindungen werden darauffolgend wie oben beschrieben aufgeheizt, um die organischen Verbindungen zu verdampfen und das Wolfram einzutempern, um den erwünschten physikalischen Effekt nach dem Tempern zu erzeugen. Zusätzlich kann gemäß der vorliegenden Erfindung eine Mischung von Wolfram und Quarzsand in einem Lichtbogenverfahren verwendet werden, so dass das Wolfram in der Siliziummatrix zurückbleiben kann. Geeignete Wolframquellen für die Anwendung in einem Lichtbogenverfahren können Oxide des Wolframs umfassen.

[0048] In Anbetracht der obigen Ausführungen zeigt sich, dass die vielen Aufgaben der Erfindung gelöst werden. Da verschiedene Abwandlungen des oben beschriebenen Siliziumdotierungsverfahrens durchgeführt werden können, ohne den Umfang der Erfindung zu verlassen, soll der Inhalt der obigen Beschreibung illustrativ und nicht limitierend verstanden werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Siliziumschmelze in einem Silicatiegel zur Züchtung eines Siliziumeinkristallrohrlings, wobei das Verfahren umfasst:

Beschicken eines Tiegels mit einer Bodenwand- und einer Seitenwandaordnung mit Polysilizium, wobei die Boden- und Seitenwandaordnung innere und äußere Oberflächen aufweist und der Tiegel weniger als 0.5% in Silizium unlösliche Gase enthält;

Schmelzen des Polysiliziums zur Bildung einer Masse aus geschmolzenem Silizium in dem Tiegel;

Dotieren der geschmolzenen Masse mit Barium; und Bildung einer Schicht aus entglastem Silica an der inneren Oberfläche des Tiegels, die mit der geschmolzenen Masse in Kontakt ist, wobei in der Schicht Keime durch das Barium in der geschmolzenen Masse gebildet werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Bariumdotierstoff ausgewählt ist aus der Gruppe be-

stehend aus Bariumoxid, Bariumsilikat, Bariumacetat, Bariumsilicid, Bariumhydrid, Bariumchlorid und Bariumoxalat.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das Bariumdotierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bariumhydroxid, Bariumcarbonat und Bariumsiliziumoxid.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei eine Konzentration von wenigstens etwa  $5 \times 10^{-8}$  Gramm Barium/Volumen Siliziumcharge ( $\text{cm}^3$ )/von Barium benetzter Bereich an Silica ( $\text{cm}^2$ ) zugegeben wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei eine Konzentration von wenigstens etwa  $6 \times 10^{-7}$  Gramm Barium/Volumen Siliziumcharge ( $\text{cm}^3$ )/von Barium benetzter Bereich an Silica ( $\text{cm}^2$ ) zugegeben wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, weiterhin umfassend Beschichten der äußeren Oberfläche der Seitenwandaordnung des Tiegels mit einem Entglastungspromoter vor der Beschickung mit dem Polysilizium.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die innere Oberfläche der Seitenwandaordnung und die innere Oberfläche des Bodens des Tiegels vor der Einführung des Polysiliziums und des Dotierungsmittels eine Wolfram-dotierte Schicht enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Abb. 1

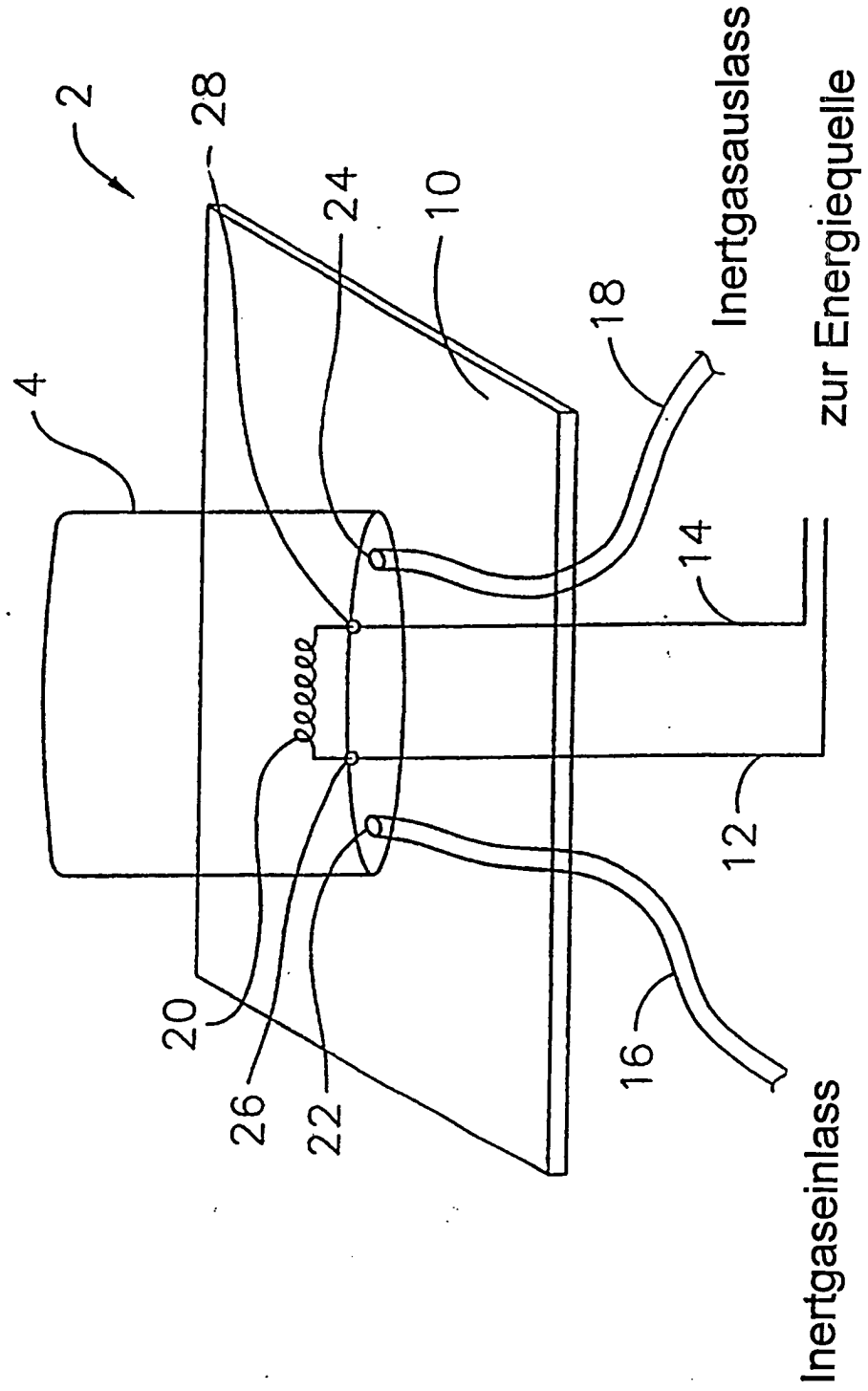


Abb. 2

