
Octrooiraad



Nederland

⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8101120**

⑲ NL

- ⑤④ **Werkwijze voor het regelen van de atmosfeer van een kristalgroeizone.**
- ⑤① Int.Cl.³: C30B 15/20, C30B 15/34.
- ⑦① Aanvrager: Mobil Tyco Solar Energy Corporation te Waltham, Massachusetts, Ver. St. v. Am.
- ⑦④ Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②① Aanvraag Nr. 8101120.
- ②② Ingediend 9 maart 1981.
- ③② Voorrang vanaf 10 maart 1980, 15 december 1980.
- ③③ Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③① Nummers van de voorrangsaanvragen: 129075 , 216300 .
- ⑥② --

-
- ④③ Ter inzage gelegd 1 oktober 1981.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Werkwijze voor het regelen van de atmosfeer van een kristalgroeizone

De uitvinding heeft betrekking op het laten aangroeien van kristallen uit een smelt en in het bijzonder op verbeteringen van werkwijzen voor het laten aangroeien van langwerpige kristallijne lichamen uit een siliciumsmelt.

- 5 Verschillende methoden voor het laten aangroeien van kristallijne lichamen zijn bekend. Een van deze methoden die is ontworpen voor het laten aangroeien van kristallijne lichamen met diverse doorsneden, waarbij over een grote lengte een uitstekende regeling van de afmeting bereikbaar is, is de z.g. EFG-techniek, waarvan details worden beschreven in
- 10 de Amerikaanse octrooischriften 3.591.348, 3.687.633 en 3.953.174. In de EFG-methode wordt door een bevochtigbare capillaire matrijs de smelt uit een reservoirvoorraad (gewoonlijk aanwezig in een smeltkroes) geleid naar het aangroeiende kristalgrensvlak juist boven de top van de matrijs, waarbij de vorm van het verkregen kristallijne lichaam wordt bepaald
- 15 door de vorm van de groeimeniscus, die op zijn beurt wordt bestuurd door de omtrek van de top van de matrijs.

Een andere methode voor het laten aangroeien van kristallijne lichamen met de beheerste doorsnedevormen, wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.000.030, in welke methode een ondergedompeld

20 uitsteeksel wordt toegepast, dat boven het smeltniveau uitsteekt, waarbij de kristalgroei plaatsvindt vanaf een smeltmeniscus, die boven het topeinde van het uitsteeksel is gevormd.

De voornoemde methoden zijn toegepast of in overweging genomen voor het laten aangroeien van silicium ten gebruike bij de fabricage

25 van galvanische zonnecellen. De vorming van siliciumkristallen ten gebruike voor zonnecellen wordt gecompliceerd door het feit, dat de aanwezigheid van kristallografische defecten en bepaalde onzuiverheden in het silicium een nadelig effect op het rendement van de zonnecel hebben. Koolstof- en zuurstofonzuiverheden zijn in EFG-silicium waargenomen.

30

Evenals in de Czochralski of dendritische vliessmelt-kristalvormingssystemen voor silicium, kan men verwachten, dat de koolstof- en zuurstofniveau's in door EFG gevormde siliciumlinten zowel door het type toegepaste smeltkroes als de samenstelling van de omgevingsgassen in

contact met de smelt worden beïnvloed. Er zijn echter belangrijke verschillen voor de EFG-methode, die de overeenkomst tussen de genoemde methoden, waarbij in het kristallijne produkt koolstof en zuurstof stationaire concentraties bereiken, beperken. Deze situatie ontstaat
5 ten dele door de isolatie van de smeltkroes (massa)-smelt ten opzichte van de smelt vóór het aangroeigrensvlak (begrensd door de meniscus bij de top van de EFG-matrijs), vastgelegd door de geometrische configuratie van de matrijs en ten dele wegens de relatief hoge EFG-groeisnelheden. De scheiding van de massa en de meniscus leidt ertoe, dat bij typerende
10 groeiomstandigheden daartussen hoge temperatuurverschillen, zoals 50°C - 100°C worden gehandhaafd, met als gevolg, dat het mechanisme, dat de aanwezigheid van zuurstof en silicium in EFG-gevormde kristallen beheerst, niet exact hetzelfde is als in de Czochralski-methode. Het effect van de koolstof- en zuurstofonzuiverheden is niet met zeker-
15 heid bekend, en zowel negatieve als positieve invloeden op de lintkwaliteit zijn gesuggereerd.

De aanwezigheid van in silicium afgezette koolstof blijkt de lekstroom te verhogen zonder enige waarneembare verandering in de doorlaateigenschappen (zie N. Akiyama e.a. Lowering of Breakdown Voltage of
20 Semiconductor Silicon Due to the Precipitation of Impurity Carbon, Appl. Physics Lett., Vol. 22, No. 12, pp. 630-631, 15 juni 1973). Er bestaat geen overeenstemming over de vraag of de aanwezigheid van zuurstof in een halfgeleiderplaatje al of niet schadelijk is, in het bijzonder indien tevens koolstofonzuiverheden aanwezig zijn. Er is gesuggereerd dat
25 zuurstof dient te worden geëlimineerd of verminderd tot een verwaarloosbaar niveau teneinde de dragerlevensduur maximaal te maken. Daarentegen wordt in het Amerikaanse octrooischrift 4.040.895 voorgesteld dat een verlaging van de lekstromen plaatsvindt bij hogere zuurstofniveau's, bij voorbeeld 13×10^{17} - 17×10^{17} atomen/c.c.

30 Andere onzuiverheden, die als kleine opgeloste hoeveelheden in siliciumlichamen gevormd door de EFG- en Ciszek-methoden aanwezig blijken te zijn en die een nadelig effect hebben op de elektronische eigenschappen van silicium zijn: ijzer, titaan, koper, zirkoon, molybdeen, aluminium, mangaan en koper. Siliciumcarbide komt tevens als insluitel in het pro-
35 dukt voor. Deze extra onzuiverheden, kunnen evenals koolstof en zuurstof zijn binnengedrongen uit matrijzen, smeltkroezen, warmteregelingsorganen, zoals verhitters, warmteschilden en isolatoren, en andere ovencomponenten,

alsmede uit de atmosfeer in de oven. Deze extra onzuiverheden blijken door het gehele siliciumlint te zijn verdeeld, waardoor in het algemeen de dragerlevensduur wordt verminderd en aldus het omzettingsrendement van daaruit vervaardigde zonnecellen wordt beperkt en tevens de totale
5 opbrengst van zonnecellen met hoog rendement. Het gevolg is dat het in de praktijk de voorkeur heeft het siliciumlint volgens EFG zodanig te laten aangroeien, dat:

- (a) de matrijzen, smeltkroezen en ovencomponenten van materialen met een zo hoog mogelijke zuiverheid zijn gemaakt en
- 10 (b) het groeiproces in een inerte gasvormige omgeving wordt uitgevoerd, waarbij een gas met een zo hoog mogelijke zuiverheid wordt gebruikt.

De keuze van matrijs en smeltkroesmateriaal wordt gecompliceerd door het feit, dat gesmolten silicium met de meeste stoffen, die in aanmerking komen voor matrijs- of smeltkroesmaterialen in reactie treedt
15 en/of deze oplost. Aangezien een bepaalde graad van reactiviteit tussen gesmolten silicium en de matrijs onvermijdelijk is, is het gewenst dat het reactieproduct in het siliciumkristal elektrisch neutraal is of, indien onoplosbaar in silicium, structureel verenigbaar is teneinde geen excessieve dichtheid van kristallografische defecten te verkrijgen,
20 die tot een excessieve polykristallijnheid zou leiden. Tevens dient de matrijs op zodanige wijze te worden opgesteld en gemaakt van een materiaal, dat te allen tijde een kristallisatiefront van geschikte configuratie kan worden gehandhaafd, waardoor het ontstaan van dislocaties in de kristallen wordt verminderd (in deze samenhang wordt nog opgemerkt
25 dat bij het gebruikelijke geval van een volgens EFG-gevormd siliciumlint geen ideaal enkel kristal wordt verkregen maar meestal in plaats daarvan een nogal onvolmaakt kristal). Bij het laten groeien van silicium, worden gesmolten kwarts, siliciumnitride, siliciumcarbide en grafiet als de speciaal in aanmerking komende matrijsmaterialen beschouwd.
30 Gesmolten kwarts is verworpen, aangezien het nauwelijks door vloeibaar silicium wordt bevochtigd; siliciumnitride is onaanvaardbaar, aangezien het te snel met gesmolten silicium blijkt te reageren; siliciumcarbide wordt bevochtigd door silicium en heeft een adequate sterkte bij het smeltpunt van silicium, maar de moeilijke machinale bewerking van
35 siliciumcarbide op zichzelf maakt dit onaanvaardbaar voor capillaire matrijzen voor het laten aangroeien van betrekkelijk dunne draden of linten, zoals een lint met een dikte van 0,015-0,005 cm. Bovendien is

siliciumcarbide in een vorm die geschikt is voor het maken van capillaire matrijzen niet in voldoende zuiverheid beschikbaar.

Vanwege de beperkingen van de voornoemde matrijsmaterialen is de huidige EFG-technologie gebaseerd op grafietmatrijzen, aangezien grafiet
5 een toereikende sterkte bij het smeltpunt van silicium heeft, gemakkelijk machinaal bewerkbaar is, commercieel beschikbaar is in een vorm, die geschikt is voor het maken van capillaire matrijzen met een grotere zuiverheid dan siliciumcarbide, en voldoende en op stabiele wijze wordt bevochtigd door silicium (in de huidige EFG-technologie heeft het de
10 voorkeur dat tevens de smeltkroezen van grafiet zijn gemaakt). De toepassing van grafietmatrijzen is echter beperkt door het verschijnsel, dat zich bij de top van de matrijs siliciumcarbidekristallen gaan vormen als resultaat van de reactie tussen grafiet en silicium (dikwijls tot het punt dat de lintgroei wordt gestopt of variaties in de vorm
15 van het lint ontstaan of kristallisatiedefecten in de vorm van korrelgrensvlakken, holtes of dislocaties worden veroorzaakt). Deze deeltjes verstoren het kristallisatiefront terwijl zij tevens als insluitels in het groeiende kristal kunnen worden opgenomen. Wat betreft siliciumcarbide-insluitels is het een bekend feit, dat siliciumlinten, die door
20 EFG zijn gemaakt onder toepassing van grafietmatrijzen, siliciumcarbide-deeltjes in zodanige hoeveelheden kunnen bevatten, dat dit schadelijk is voor het rendement van de zonnecel; een verlaging van de hoeveelheid siliciumcarbidedeeltjes in het lint blijkt te leiden tot een 10-12%'s rendementsverbetering van uit dergelijke linten gemaakte zonnecellen.

25 Het inerte gas, dat meestal wordt toegepast om het optreden van onzuiverheden in het zich vormende kristal te verminderen is argon, hoewel ook andere inerte gassen zijn toegepast of voorgesteld. Het is gebruikelijk inerte gassen toe te passen die nagenoeg vrij zijn van andere gassen, d.w.z. minder dan 5 dpm van elk ander gas met uitzondering
30 van zuurstof en water bevatten, welke laatste elk aanwezig zijn in hoeveelheden van tot 10-25 dpm. Het inerte gas laat men gewoonlijk door de oven stromen in een beheerste snelheid, die zodanig is berekend, dat het kristallisatiefront niet wordt gestoord, terwijl wordt gegarandeerd dat eventuele vluchtige onzuiverheden in het gebied van de groeizone
35 uit de oven worden meegesleept, waardoor de waarschijnlijkheid dat deze laatste in het aangroeiende kristallijne lichaam worden opgenomen, wordt verminderd.

Ongeacht de zorgvuldige regeling van de samenstelling van de matrijs, de smeltkroes en andere ovencomponenten en de zuiverheid en de stroomsnelheid van het inerte gas in het gebied van het groeigrensvlak, blijken toch steeds onvoorspelbare variaties in de silicium-
5 lintkwaliteit op te treden. Sommige variaties blijken veroorzaakt te worden door het aanwezig zijn van grote siliciumcarbidedeeltjes aan het lintoppervlak of in het lint bij het oppervlak daarvan en/of door de aanwezigheid van grote koolstofgehaltes in het lint. Tevens is het bij de praktische EFG-lintgroeisystemen moeilijk het zuurstofgehalte in de
10 oven op reproduceerbare wijze en bij lage concentraties te regelen. Derhalve blijkt de concentratie en het effect van zuurstof in het lint op onvoorspelbare wijze te variëren.

Het is nu het hoofddoel van de uitvinding te voorzien in een werkwijze voor het laten aangroeien van kristallijne siliciumlichamen onder
15 toepassing van een bevochtigbare capillaire matrijs of een equivalent daarvan, waarbij de vorming van grote siliciumcarbidedeeltjes bij het vloeistof/vastestofgrensvlak aanzienlijk wordt verminderd, de aanwezigheid van siliciumcarbide in het gevormde kristallijne lichaam wordt verminderd en de elektronische kwaliteit van het eindprodukt wordt ver-
20 beterd. Het is een meer specifiek doel van de uitvinding te voorzien in een werkwijze voor het laten aangroeien van kristallen van silicium, en dergelijke onder toepassing van de EFG- of Ciszek-methode, waarbij het zonne-energie-omzettingsrendement van uit dergelijke kristallen gemaakte zonnecellen, aanzienlijk wordt verbeterd.

25 De voornoemde en andere hierna beschreven doeleinden worden bereikt door doelbewust de omgevingsatmosfeer in de kristalgroeioven te modificeren, in het bijzonder bij of in het gebied van het groeigrensvlak. Meer in het bijzonder is gevonden dat siliciumlinten, die geschikt zijn voor de vervaardiging van zonnecellen met betrekkelijk hoog rendement,
30 op een meer constante onder toepassing van een capillaire matrijs van grafiet en een smeltkroes van grafiet kunnen worden vervaardigd indien men er voor zorgt, dat de omgevingstemperatuur geschikte hoeveelheden van één of meer koolstof-bevattende gassen omvat, waardoor de groeiomstandigheden in zodanige mate worden gewijzigd, dat significante
35 verbeteringen in de eigenschappen van het lint ontstaan. In het bijzonder en bij voorkeur omvat de omgevingsatmosfeer een gas of gassen, die zowel koolstof als zuurstof bevatten, zoals koolmonoxyde (CO) of kooldioxyde (CO₂). Naar keuze kan de omgevingsatmosfeer tevens een koolwater-

stof omvatten, zoals methaan (CH_4). Andere eigenschappen en vele van de daarmee gepaard gaande voordelen van de uitvinding worden nu beschreven in de volgende gedetailleerde beschrijving, die in samenhang staan met de begeleidende tekening waarin:

5 fig. 1 een aanzicht van een lengtedoorsnede is van een inrichting, die wordt toegepast voor het laten aangroeien van een siliciumlint volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding en

 fig. 2, 3, 4 en 5 aanzichten van dwarsdoorsneden van dezelfde inrichting zijn, genomen langs de lijnen II-II, III-III, IV-IV en V-V
10 in fig. 1.

Bij het laten aangroeien van kristallen volgens de EFG-methode als boven beschreven, omvatten de gebruikelijke groeiomstandigheden een omgevingsatmosfeer, die bestaat uit zeer zuiver argon, dat met betrekkelijk hoge stroomsnelheid (15-25 volumedelen per uur) door de oven wordt
15 geleid. In ovens, waarin de EFG-matrijs een deel vorm van een kristalvormend patroon (of huls) waarin tevens een elektrisch bekrachtigde naverhitter aanwezig is als beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.118.197 en 4.158.037, wordt gewoonlijk in het patroon argon
20 ingevoerd door twee of meer openingen, die uitkomen op of in de groei-zone. De voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt hierna beschreven in samenhang met een kristalvormend patroon, dat een modificatie is van het patroon weergegeven in het Amerikaanse octrooischrift 4.118.197, maar het is duidelijk dat de uitvinding tevens toepasbaar is voor de EFG-methode, waarbij geen patroon wordt toegepast en
25 tevens voor de als boven beschreven Ciszek-kristalgroei-methode.

De uitvinding omvat in wezen het in een EFG- of Ciszek-methode, in de omgevingsatmosfeer, die de siliciumgroeizone omvat, invoeren van een gekozen koolstofhoudend gas om een gunstige groei-toestand te bereiken die bevordelijk is voor de vorming van kristallijne siliciumlichamen,
30 waarvan ten minste enige eigenschappen van belang voor hun toepassing bij de vervaardiging van siliciumzonnecellen zijn verbeterd. Meer in het bijzonder omvat de uitvinding in de methoden van het beschreven type de invoering van één of meer gekozen koolstof-houdende gassen, bij voorkeur een gas (of gassen) dat (of die) zowel koolstof als zuurstof bevat (of
35 bevatten), in een kristalvormende oven, om in de nabijheid van het vloeistof-vastestofgroeigrensvlak een zodanig koolstof-houdende gasconcentratie te bereiken dat het optreden van kristallografische defecten alsmede

insluitingen van siliciumcarbide wordt verminderd. Het zuurstof kan moleculair zijn gebonden aan het koolstof van het koolstof-houdende gas dat in de oven wordt ingevoerd, bij voorbeeld als het zuurstofgehalte van CO-gas en naar keuze of extra kan dit als zuurstofgas worden inge-
5 voerd.

In de tekening is de geïllustreerde inrichting een oven in de vorm van een omhulling 2 met kijkpoorten 4 voor het waarnemen van de kristalgroei. Binnen de oven bevindt zich gemonteerd op een geschikte drager 6 een grafieten smeltkroes 8. Tevens is binnen de ovenomhulling een veel-
10 voud van elektrische weerstandgrafietverhitters 10 gemonteerd. Hoewel niet weergegeven is het duidelijk dat deze verhitters zijn aangesloten op een geschikte elektrische spanningstoevoer die buiten de oven is geplaatst. De verhitters 10 staan op afstand van elkaar teneinde de warmte aan de smeltkroes 8 zodanig toe te voeren dat het daarin aanwezige silicium-
15 materiaal in een smelt wordt omgezet. Het bovineinde van de smeltkroes wordt afgesloten door een grafieten deksel 14, dat is bevestigd aan en de bodem vormt van een eenheidspatroon 16 dat is ingericht voor de uitvinding. Als hierna in meer bijzonderheden beschreven bevat het patroon een capillaire matrijs 40, organen voor het tot stand brengen van een lineaire
20 koelzone boven het vloeistof/vastestofgrensvlak en organen voor het toevoeren van een gas rond het groeiende kristallichaam dichtbij het vloeistof/vastestofgrensvlak.

Het bovineinde van de ovenomhulling 2 bezit een toegangspoort 18 waardoor patroon 16 in de ovenomhulling kan worden ingevoerd en opge-
25 steld als weergegeven in de tekening. Het ondereinde van de omhulling 2 heeft tevens een inlaatpoort voorzien van een leiding 17, die is verbonden aan een bron van een geschikt gas, bij voorbeeld een inert gas, zoals argon of een inert gas dat een gekozen koolstof-bevattend gas en/of zuurstof als gas of als een moleculair bestanddeel van het koolstof-
30 houdende gas bevat, zoals voorgeschreven door de uitvinding.

Het bovineinde van patroon 16 omvat bij voorkeur een metalen kopplaat 20, die dient als een warmtereservoir en die tevens door aangrijping met het bovineind van de wand van de oven de afstand bepaalt, tot waar het patroon in de oven wordt neergelaten. Patroon 16 omvat een
35 uitwendig huis 24 met rechthoekige doorsnede, die gemaakt is van een warmtebestendig materiaal en bevestigd is en hangt aan plaat 20. Deksel 14 is bevestigd aan en wordt gesteund door de vier wanden van

huis 24. Binnen hetzelfde huis opgesteld bevestigd en afhankelijk van vlak 20, zijn twee warmtegeleidende grafieten platen 26A en 26B aanwezig. Deze platen vormen het warmtegeleidende medium van een naverhitter, die bestemd is om als een temperatuurprofielregelaar volgens de voorschriften 5 van het Amerikaanse octrooischrift 4.158.038 te functioneren. In deze voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding zijn de platen 26A en 26B rechthoekig van doorsnede (fig. 5) en zijn ze in de lengterichting taps toelopend, hetgeen bevorderlijk is voor het verkrijgen van een hebeerste, nagenoeg lineaire temperatuurgradiënt langs de lengteaftmetingen daarvan. 10 De tegenover elkaar staande vlakken van platen 26A en 26B bezitten uitsparingen, die in samenwerking een nauwe rechthoekige doorgang 28 vastleggen voor het lint 29, dat zal worden gevormd.

In fig. 1-4 zijn de bodemeinden van platen 26A en 26B gekerfd, waar- bij twee gelijke uitsparingen 30 worden gevormd, waarin een elektrische 15 weerstandsnaverhitter 32 gemaakt van grafiet kan worden opgenomen. Naverhitter 32 kan verschillende vormen aannemen en is in het geïllustreerde geval zodanig gevormd, dat deze in bovenaanzicht de vorm heeft van een staaf met een rechthoekige opening, waarbij zich twee zijdoorsneden 33 (fig. 4) langs de uitsparingen 30 uitstrekken, waarbij de twee einddoor- 20 sneden 34 zich langs de tegengestelde randoppervlakken van platen 26A en 26B uitstrekken. Verhitter 32 is vastgemaakt aan en wordt gesteund door een paar elektrische toevoerstaven 36.

Het patroon omvat tevens een elektrische weerstandsmatrijsverhit- ter 38 en een paar elektrische weerstandsmatrijseindverhitters 39. 25 De verhitter 38 heeft voorste verhittingsdelen 37, die zich uitstrekken langs de brede zijden van het bovenste einddeel 42 van de capillaire matrijs 40. Verhitters 38 en 39 zijn van grafiet gemaakt. Verhitter 38 is vastgemaakt aan en wordt gesteund door eerste en tweede elektrische stroomtoevoerstaven 41, die zijn verankerd in plaat 20. Een eindverhit- 30 ter 39 wordt gesteund en bekrachtigd door één van de toevoerstaven 41 en een derde toevoerstaf 43 terwijl de andere eindverhitter wordt gesteund en bekrachtigd door de andere toevoerstaf 41 en een vierde toevoerstaf 45. Volgens de voorschriften van het Amerikaanse octrooi- schrift 4.118.197 strekken de elektrische toevoerstaven zich in lengte- 35 richting evenwijdig aan platen 26A en 26B uit en zijn verankerd in plaat 20. Kopplaat 20 is voorzien van geschikte middelen (niet weer- gegeven) om de verschillende stroomtoevoerstaven aan te sluiten met

een bron van elektrische stroom. De verhitte 32 verhit de ondereinden van platen 26A en 26B terwijl-verhitters 38 en 39 de vier zijanten van het bovineinde van de capillaire matrijs 40 verhitten.

De matrijs 40 kan op verschillende wijzen zijn geconstrueerd.

- 5 In deze bepaalde uitvoeringsvorm is deze van grafiet gemaakt en omvat boven- en ondersecties 42 en 44. De bovensectie 42 bevat een nauwe horizontale capillaire sleuf 47, die zich vrijwel over de gehele breedte van het bovineinde van de sectie uitstrekt en in verbinding staat met één of meer capillairen in de ondersectie 44. De laatste sectie omvat
10 twee platen, waartussen het ondereinde van bovensectie 42 is vastgemaakt. De ondersectie 44 op zijn beurt is vastgemaakt in deksel 14 en van zodanige afmeting, dat de capillairen daarvan in de smelt 12 steken.

- Kopplaat 20 is gevormd met een sleuf 54, waardoor het groeiende lint wordt afgevoerd. Sleuf 54 is langwerpig in een richting, loodrecht
15 op het vlak van fig. 1 en is in lijn met de doorgang 28. Twee koelpijpen 50A en 50B zijn aan plaat 20 vastgemaakt aan tegenovergestelde zijden van sleuf 54. Pijpen 50A en 50B zijn U-vormig en omvatten twee evenwijdige vertikale secties 51 (waarvan er slechts één in fig. 1 zichtbaar is), die met hun bodemeinden zijn verbonden door een horizon-
20 tale sectie 52 (fig. 1) opgesteld binnen plaat 20. De koelpijpen 50A en 50B zijn verbonden met een bron van koolwater (niet weergegeven) volgens geschikte middelen (tevens niet weergegeven), die uitwendige pijpleidingen en een pomp omvatten. Uit deze beschrijving kan men opmerken, dat evenwijdige koelvlloeistofrondleidingen zijn voorzien, waar-
25 door koelwater via pijpen 50A en 50B door de kopplaat wordt gecirculeerd, teneinde warmte aan het bovenuiteinde van platen 26A en 26B te verwijderen.

- Het patroon omvat tevens een gastoevoer in de vorm van een paar kwarts- of grafietpijpen 62A en 62B met betrekkelijk kleine diameter,
30 die zijn vastgemaakt aan kopplaat 20 en zich uitstrekken langs sleuven in platen 26A en 26B, waarbij de bovineinden daarvan zijn verbonden aan een gasbron (niet weergegeven) buiten de oven. De ondereinden van pijpen 62A en 62B zijn vastgemaakt in gaten, die zijn gevormd in twee gastoevoer-inbrengplaten 64A en 64B, die zijn bevestigd aan platen 66A en 66B.
35 Elke plaat 64A en 64B is gemaakt van een hittebestendig materiaal en ingericht om een verdeelleidingkamer 65 te leveren, en wel zodanig dat een verbinding wordt gemaakt tussen de bijbehorende gastoevoerpijp 62 (A of B)

en één of meer kleine hellende openingen 66 in elk van de platen 26A en 26B. Zoals blijkt uit fig. 5, zijn de openingen 66 in elke plaat 66A of 66B in één lijn aangebracht in een richting loodrecht op het vlak van fig. 1 evenwijdig aan sleuf 28, zodat gas, dat via pijpen 62A en 62B
5 wordt ingevoerd, in de langgerekte ruimte 28 tussen platen 26A en 26B rondom het groeiende lint 29 zal passeren (voor het gemak van de illustratie wordt het deel van lint 29, dat zich uitstrekt tussen matrijs 40 en kopplaat 20 uit fig. 1 weggelaten). Het gas wordt bij voorkeur ingevoerd aan de bovenuiteinden van pijpen 62A en 62B onder een gekozen
10 positieve druk en met een voldoende hoge snelheid om een gasomgeving tussen de platen 26A en 26B als hierna beschreven, te handhaven. Het gas wordt gewoonlijk bij kamertemperatuur ingevoerd en heeft aldus de neiging het groeiende lint enigszins af te koelen.

Het patroon omvat bij voorkeur één of meer vlakke platen 72 als
15 warmteschild voor matrijs 40. De platen 72 hebben langgerekte centrale sleuven, waardoor het bovenende van matrijs 40 steekt. Een geschikt warmte-isolerend materiaal 80, bij voorbeeld grafietvilt, wordt in het huis rond de platen 26A en 26B gepakt als weergegeven, ter vermindering van warmteverliezen.

20 Zoals de inrichting volgens de fig. 1-5 nu is beschreven, is deze op zichzelf bekend. Volgens een gebruikelijke bekende uitvoeringsvorm wordt argongas met de hoogst mogelijke zuiverheid continu via leiding 17 in de oven-omhulling geleid met betrekkelijk hoge snelheden (die zijn berekend om tussen ongeveer 15-25 volumeveranderingen gas per uur te
25 geven). Bij wijze van voorbeeld wordt in een bepaalde oven, die toegepast is bij de ontwikkeling van de uitvinding, het argon in leiding 17 toegevoerd met een hoge snelheid van bij voorbeeld 10-20 l/minuut, terwijl tegelijkertijd argongas wordt ingevoerd in sleuf 28 via pijpen 62A en 62B met een snelheid tussen ongeveer 0,1 en 4,0 l/min. Uit het bovenende
30 van matrijs 50 groeit nu continu een lint 29 en de smelt die wordt gebruikt bij de vorming van het lint wordt vervangen door een opwaartse vloeijing van de smelt in de capillaire doorgang of doorgangen van de matrijs. De temperatuurprofielregelaar, die warmtegeleidende platen 26A en 26B en isolatie 80 omvat, levert een lineaire koelzone, die wordt
35 gekarakteriseerd doordat de inwendige oppervlakken van platen 26A en 26B zich evenwijdig en dichtbij de tegenoverelkaar liggende brede zijden van lint 29 uitstrekken. Warmte wordt uit het bovenende van de warmtegeleidende

platen 26A en 26B via kopplaat 20 verwijderd, terwijl warmte aan de onderkant van dezelfde platen wordt toegevoerd door verhitte 32, waardoor een temperatuurgradiënt in lengterichting in de warmtegeleidende platen tot stand wordt gebracht en de onderste uiteinden van die platen
5 op een aanmerkelijk hogere temperatuur zijn dan de bovineinden daarvan. Het lint 29 wordt met een ingestelde snelheid, gewoonlijk in het gebied van ongeveer 1,5-2,5 cm/minuut, door middel van een geschikt trekmechanisme (niet weergegeven) weggetrokken. De treksnelheid wordt ingesteld op een snelheid waarbij de latente smeltwarmte uit het lint bij het
10 kristallisatiefront wordt verwijderd, d.w.z. het grensvlak tussen het groeiende lint en de smeltfilm bij het bovineinde van matrijs 40.

Bij de gebruikelijke EFG-uitvoering wordt de temperatuurprofielregelaar zodanig opgesteld, dat

- (1) platen 26A en 26B bij hun onderreinden een temperatuur hebben, die
15 dicht ligt tegen maar lager is dan het smeltpunt van silicium en bij hun bovineinden een temperatuur hebben, die dicht ligt tegen, maar bij voorkeur lager is dan de temperatuur, waarbij een significante plastische vloeijing in het silicium zal plaatsvinden,
- (2) platen 26A en 26B een nagenoeg constante temperatuurgradiënt over
20 de lengte van het lint tot stand zullen brengen, wanneer het lint langs de doorgang 28 beweegt en
- (3) het lint een temperatuur zal hebben beneden de temperatuur, waarbij geen significante plastische vloeijing in het lint zal plaatsvinden wanneer de bovineinden van platen 26A en 26B passeert of onmiddellijk
25 daarna.

Deze uitvoeringsvorm heeft het voordeel dat ervoor wordt gezorgd, dat het lint na afkoeling tot kamertemperatuur weinog of geen restspanningen heeft. Aangezien het smeltpunt van silicium ongeveer 1415°C is en er weinig significante plastische vloeijing in een siliciumlichaam zal plaats-
30 vinden nadat het is gekoeld tot een temperatuur tussen ongeveer 600 en ongeveer 800°C , bestaat de voorkeursuitvoeringsvorm eruit de temperatuurprofielregelaars zodanig in werking te stellen dat de verticale temperatuurgradiënt langs de platen 26A en 26B constant is bij een bepaalde waarde tussen ongeveer 25 en $100^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, waarbij de temperatuur bij hun
35 onderreinden tussen ongeveer 1050 en 1250°C is en de temperatuur bij hun bovineinden ongeveer 600°C of minder is.

Het is bekend, dat bepaalde gassen in de oven aanwezig zijn of

worden gevormd, bij voorbeeld door het ontgassen van ovencomponenten. Aangezien vele als zodanig in ovens gevormde gassen nadelig zijn voor de kristalgroei en de produktkwaliteit, moeten zij uit de oven worden verwijderd. In een open oven als weergegeven in fig. 1 (die zo is genoemd
5 om deze te onderscheiden van een oven waarin de omhulling onder vacuum wordt gehouden en die aldus volledig luchtdicht is) bestaat tevens het probleem van luchtlekkage in omhulling 2, via sleuf 28 en tevens rondom het patroon. De omhulling 2 is gewoonlijk niet voorzien van een gasuitlaatpoort en in plaats daarvan is de enige beoogde uitgangsweg voor het argon-
10 spoelgas via de patroonsleuf 28. Het is derhalve gebruikelijk om

- (a) een afsluiting te voorzien tussen de patroonkopplaat en de omhulling, teneinde luchtlekkage via toegangsopening 18 te voorkomen of te beperken en
- (b) de argongasdruk en de stroomsnelheid op niveau's in te stellen die
15 voldoende zijn om de omhulling te zuiveren van natuurlijke omgevingsgassen en tevens om terugstroming van lucht via opening 28 te voorkomen.

Als boven aangeduid omvat de uitvinding de modificatie van de omgevingsomstandigheden door doelbewust een koolstof-houdend gas, bij voor-
20 keur een gas dat tevens zuurstof bevat, in de gasvormige omgeving in het gebied van het vloeistof/vastestofgrensvlak in te voeren, welk grensvlak soms tevens wordt aangeduid als de "groeizone". Door de uitvinding worden twee belangrijke voordelen bereikt. In de eerste plaats neemt de kwaliteit van het als zodanig aangegroeide lint, gemeten door de
25 SPV-diffusielengte (diffusielengte van minoriteitsdragers, zoals bepaald door de oppervlaktefotospanningstechniek) significant toe ten opzichte van een lint gevormd onder standaardomstandigheden, d.w.z. dezelfde EFG-behandelingsomstandigheden met uitzondering dat geen koolstofhoudend gas aanwezig is. Het tweede belangrijk voordeel is een verlaging van de
30 frequentie van de opname van SiC-deeltjes aan het lintoppervlak.

De uitvinding is gebaseerd op proeven ter bepaling of de groei-methode al of niet wordt beïnvloed door de stroomsnelheid van argon-spoelgas in de ovenomhulling en het patroon. Er werd een aantal proeven uitgevoerd, waar de verdunning van de oorspronkelijke omgevingsgassen
35 werd verlaagd door vermindering van de stroomsnelheid van het hoofdstroom-spoelgas, d.w.z. de stroming in leiding 17, tot ongeveer 2,5 l/minuut, terwijl er geen stroming in pijpen 62A en 62B was. Teneinde terugstroming

bij de voornoemde verlaagde gasstroomsnelheid te voorkomen, werd een verdeelkamer 55 met een sleuf 56 in één lijn met sleuf 54 op de top van de kopplaat 20 gemonteerd. Kamer 55 omringde sleuf 54 en werd voorzien van één of meer pijpen 58 waardoor argongas, uit een geschikte bron 5 (niet weergegeven) buiten de oven, werd ingevoerd met een ingestelde stroomsnelheid, meestal ongeveer 2-6 l/minuut, voldoende om terugstroming van lucht te voorkomen. In feite werkte het aan kamer 55 toegevoerde argon als een gasbarrière.

Onderzoek van de als zodanig verkregen kwaliteit van het lint 10 bij deze proeven onthulde, dat deze linten werden gekenmerkt door gemiddelde SPV-diffusielengten van 40-50 μm , terwijl de overeenkomstige waarden voor linten die onder standaardomstandigheden waren gegroeid daarentegen typerend in het 15-35 μm -gebied lagen. Aangenomen werd, dat de groei van de linten, die de verbeterde eigenschappen gemeenschap- 15 pelijk hadden, gepaard ging met een verlaging in de SiC-deeltjesgroei aan het matrijsoppervlak en het ontstaan van een film op het lintoppervlak. Aangenomen werd, dat die veranderingen waren toe te schrijven aan processen, die verband hielden met toegenomen CO-niveau's binnen de oven. Deze hypothese is gebaseerd op de stelling, dat verwacht mag worden 20 dat CO onder bedrijfsomstandigheden het dominante verontreinigende, uit de oven afkomstige, omgevingsgas binnen de oven is, wegens het grote specifieke oppervlak van de hete grafietdeeltjes, die snelle oxydatie kunnen ondergaan in aanwezigheid van andere gassen (zoals CO_2 , H_2O en O_2) onder vorming van CO. Vandaat dat de CO-concentratie toeneemt bij af- 25 nemende hoofdstroomsnelheden van het spoelgas als gevolg van zowel een verlaagd verdunningsniveau van de aanwezige ovengassen, afkomstig van het uitgassen als een toeneming in de terugstroming van dergelijke gassen als CO_2 , H_2O en O_2 van buiten de oven. Indien CO in toegenomen concentratie het koolstof evenwicht (en eventueel zuurstof) in de smelt 30 zou veranderen, zouden bijgevolg tevens processen die verantwoordelijk zijn voor de vorming van SiC-deeltjes aan de matrijstop worden beïnvloed. In dit aspect is het van belang, dat de film, die op de linten, die in de experimentele proeven werden gevormd, werd aangetroffen werd geïdentificeerd als in hoofdzaak te bestaan uit SiC en SiO_x (waarin x een 35 waarde heeft tussen 1 en 2), waarbij de eerste vele eigenschappen van epitaxiaal gevormd SiC vertoonden. De in de proeven verkregen verbeterde resultaten waar de linten werden gekenmerkt door de aanwezigheid van een

film was, bleken moeilijk in aansluitende proeven te kunnen worden gere-
produceerd in verband met de onmogelijkheid een bepaalde omgevingstoe-
stand te reproduceren (zoals beoordeeld door de intensiteit van een zicht-
bare film op het lintprodukt) door variatie van de stroomsnelheid van
5 het spoelgas in de hoofdzone. Waarnemingen suggereerden, dat de instel-
ling van de stroomsnelheid in de hoofdzone als middel voor het besturen
van de omgevingsomstandigheden niet betrouwbaar was om verbeterde resul-
taten te geven vanwege het feit dat CO-niveau's in de oven door andere
variabelen worden beïnvloed, zoals de mate van ontgassing en de terug-
10 stroming, alsmede de beschikbaarheid van zuurstof en H_2O in de oven
veroorzaakt door lekken of variërende concentraties daarvan in het
argongas.

Het wezen van de uitvinding bestaande in het doelbewust invoeren
van een koolstof-bevattend gas in het groeisysteem, wordt het best be-
15 reikt door het koolstof-bevattende gas met het argon of elk ander inert
gas dat in de oven wordt ingevoerd, te mengen. Wanneer een patroon, gelijk
aan dat, weergegeven in fig. 1 wordt toegepast, kunnen het koolstof-
bevattende gas en het inerte gas worden voorgemengd en via pijpen 62A en
62B en tevens leiding 17 in de oven gevoerd. Naar keuze, hetgeen ook
20 de voorkeur heeft, kan het koolstofhoudende gas uit het gas, dat via
leiding 17 wordt ingevoerd, worden weggelaten. In het geval dat een
kristalgroeipatroon wordt toegepast, bij voorbeeld in de ovenopstelling
als weergegeven in het Amerikaanse octrooischrift 3.591.348, kan het
koolstofhoudende gas worden gemengd met elk gas dat door de ovenomhul-
25 ling wordt geleid of ingevoerd door gasspruitinrichtingen die bij de
groeizone zijn opgesteld. Het belangrijkste voorschrift is een koolstof-
houdend gas in de kristalgroeizone in te voeren om daarmee de beschreven
resultaten te bereiken.

Er is vastgesteld, dat het zich op de matrijstop vormende silicium-
30 carbide ontstaat door de reactie van silicium in de smelt met koolstof
die uit de matrijs komt en tevens uit de smeltkroes via de smelt in die
smeltkroes. Er is tevens vastgesteld dat de film, die op het silicium-
lint ontstaat, wanneer koolstof-houdende gassen worden ingevoerd, wordt
veroorzaakt door de groei van SiC en SiO_x op het lintoppervlak boven het
35 groeigrensvlak. Meer in het bijzonder is gevonden dat de dichtheid van
betrekkelijk groot SiC -deeltjes aan beide zijden van het lint onder
dezelfde omgevingsomstandigheden sterk afneemt, hetgeen resulteert in

een verhoging van de dichtheid van de film op het lint.

Enigszins andere resultaten zijn bereikt bij de invoering van CO , CO_2 en CH_4 -gassen. Opgemerkt wordt dat bij het smeltpunt van silicium zowel kooldioxyde als methaan instabiel zijn en gaan ontleden, 5 waarbij uit de ontleding van CO_2 koolmonoxyde en zuurstof en uit de CH_4 -ontleding koolstof en waterstof ontstaan. Wanneer CO_2 wordt toegepast, is de op het lint gevormde film een combinatie van SiO_x en SiC_x (overwegend SiO_x) waarin x een waarde heeft tussen 1 en 2, welke een kleur heeft, die varieert van wit tot grijs in dunne toestand en donkerder 10 bij toenemende dikte, waarbij de elektrische eigenschappen van het lint meestal uniform worden verbeterd en deze gemakkelijk door etsen is te verwijderen. Co levert een film op het lint, die tevens een combinatie is van SiO_2 en SiC (maar overwegend SiC), een kleurkarakteristiek heeft als de film die wordt gevormd wanneer CO_2 wordt toegepast, en die ge- 15 makkelijk kan worden afgeëtsd. De elektrische eigenschappen van het lint zijn echter niet zo uniform verbeterd als wanneer CO_2 wordt toegepast. CH_4 is een reductiemiddel. Het produceert een film, die blauwachtig is in dunne toestand en zwarter wordt bij toenemende dikte. Het meest belangrijke is dat de film in hoofdzaak uit alleen SiC en als gevolg 20 daarvan de film moeilijk door etsen is te verwijderen. Niettemin verbetert CH_4 volgens de uitvinding de elektrische eigenschappen van het lint. CO_2 heeft de voorkeur.

Mengsels van deze en/of andere koolstof-bevattende gassen, of koolstof- en zuurstof-bevattende gassen als hierna genoemd, kunnen 25 tevens bij de uitvoering van de uitvinding worden toegepast. Hoewel koolstof-bevattende gassen gescheiden van het inerte gas kunnen worden ingevoerd, heeft het de voorkeur, dat deze als een voormengsel met het inerte gas worden ingevoerd, teneinde het concentratieniveau daarvan in de oven gemakkelijk te kunnen regelen.

30 Er is vastgesteld dat in een ovenopstelling als weergegeven in fig. 1-5, de voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding volgende omvat:
(a) het handhaven van een inerte gasomgeving in de ovenomhulling door via leiding 17 een inert gas daaraan toe te voeren;
(b) het handhaven van de hoofdzonegasstroomsnelheid via leiding 17 35 op een gematigd niveau, bij voorbeeld 2-6 l/minuut, teneinde de verwijdering van natieve ovengassen van het groeigrensvlak te verzekeren;

- (c) het handhaven van een gasstroom van 2-6 l/minuut in verdeelkamer 55;
- (d) het aan pijpen 62A en 62B toevoeren van een mengsel van een inert gas en een koolstof-houdend gas in gekozen hoeveelheden;
en
- 5 (e) het aan openingen 66 toevoeren van gas met een stroomsnelheid en een druk die zodanig zijn gekozen, dat ongeacht de opwaartse stroming van het via leiding 17 ingevoerde argon, het koolstof-bevattende gas de groeizone zal bereiken in een concentratie die voor de doeleinden van de uitvinding geschikt is. Openingen 66 zijn zo dicht
- 10 mogelijk bij het topeinde van matrijs 40 als de geometrie van het patroon het toelaat geplaatst, teneinde een adequate concentratie van koolstof-houdend gas in de groeizone gemakkelijker te maken. Het weglaten van het koolstof-houdende gas uit het via leiding 17 ingevoerde argongas, vergemakkelijkt de regeling van de concentratie
- 15 van het koolstof-houdende gas in de groeizone.

Er is vastgesteld, wanneer CO aan de oven wordt toegevoerd, de concentratie daarvan in de atmosfeer bij ongeveer het groeigrensvlak dient te worden gehandhaafd tussen ongeveer 25- en 5.000 dpm en het blijkt dat de concentratie van CO_2 en CH_4 of andere koolstof-bevattende

20 gassen (of de totale concentratie van al dergelijke gassen wanneer een mengsel wordt toegepast) binnen dezelfde grenzen moeten worden gehandhaafd. De optimale en maximaal aanvaardbare concentratie van koolstof-houdend gas in de atmosfeer, die de groeizone omringt, kan variëren naar gelang van de geometrie van het systeem, de stroomsnelheid en het

25 stromingspatroon van de gassen in de ovenomhulling en het type toegepast koolstof-houdende gas. Aldus kan bij voorbeeld de maximale concentratie die het gewenste gunstige effect geeft, onder bepaalde stroomomstandigheden zo laag zijn als 2000 dpm. Concentraties van CO en CO_2 die groter zijn dan ongeveer 5000 dpm blijken moeilijkheden te geven door de snelle

30 vorming van schuim (SiC of SiO_x) aan de top van de matrijs hetgeen een nadelige invloed heeft op de meniscus, die het groeiende lint verbindt met de smeltfilm bij de matrijstop, waardoor een obstakel voor de groei van het lint ontstaat. Een te hoge concentratie van CH_4 blijkt te leiden tot de vorming van koolroetafzettingen. Deze koolstof-afzettingen verstoren het thermische evenwicht aan de top van de matrijs.

35 In het algemeen blijkt een concentratie tussen ongeveer 50 en 2000 dpm koolstof-houdend gas in de atmosfeer die de groeizone omringt de voor-

keur te hebben.

Indien de concentratie van koolstofhoudend gas te hoog is, bij voorbeeld boven 5000 dpm, zal verstoring van de filmgroei aan het lint optreden. Gemeend wordt, dat de storing door één of meer van de volgende
5 omstandigheden in de hand wordt gewerkt:

- (1) een verandering in de groeiomstandigheden die plaatsvindt in verband met de thermische overdrachts capaciteit in de film; en
- (2) het koolstof-houdende gas treedt in reactie met de siliciumsmelt bij de top van de matrijs en veroorzaakt een verandering in de vorm
10 van het lint te wijten aan een verandering in de vorm van de top van de matrijs.

Indien tevens de concentratie van het koolstof-houdende gas overmatig hoog is, kunnen moeilijkheden bij het enten ontstaan, vanwege een toename van de schuimvorming aan het boven einde van de matrijs. Indien de
15 concentratie van het koolstof-houdende gas kleiner is dan ongeveer 25 dpm worden de gunstige resultaten van de uitvinding niet bereikt.

De beste resultaten worden bereikt indien de op het oppervlak van het lint gevormd film dof is en een dikte heeft tussen ongeveer 20 en 60 nanometer. Een dikkere film blijkt op te treden bij koolstof-
20 houdende gasconcentraties in de groeizone van ongeveer 2000-5000 dpm of hoger en in een dergelijk geval wordt de groei van discrete SiC-deeltjes bij de matrijstop sterk verminderd, maar blijken matrijstopafzettingen te worden opgenomen door het lintoppervlak. Deze afzettingen op het lintoppervlak leiden tot een verlaging van de groeistabiliteit en vermindering van de SPV-diffusielengte.
25

Het is duidelijk dat de optimale stroomsnelheden van het via leiding 17 en dergelijke en via pijpen 62A en 62B en dergelijke in het systeem ingevoerde gas, evenals de optimale concentratie van het koolstof-houdende gas in de omgeving, zal variëren naar gelang van de bepaalde
30 oven en/of de bepaalde patroonconfiguratie en/of afmetingen. De belangrijkste factor is de regeling van de samenstelling en de gasstroom rond de groeizone, teneinde de koolstof-houdende gasconcentratie (en vandaar de hoeveelheid CO) in die zone op een niveau te handhaven, waarbij een optimaal evenwicht wordt verkregen van betrekkelijk geringe af-
35 zettingen aan de matrijstop en een film op het lintprodukt wordt verkregen, die dof is en een dikte heeft tussen ongeveer 20 en 60 nanometer, aangezien dit evenwicht een als zodanig aangegroeide lint blijkt te

leveren met SPV-gemiddelde diffusielengte tussen 40 en 50 μm . Verbeterde diffusielengten zijn bereikt bij verschillende spoelgashoofdstroomsnelheden, hoewel de beste resultaten bereikt worden bij snelheden die ten minste 5-15 gasvolumeveranderingen per uur in de oven
5 veroorzaken.

De lagere stroomsnelheden blijken tot dikkere films aanleiding te geven gepaard gaande met groeimoelijkheden, terwijl veel hogere stroomsnelheden, bij voorbeeld groter dan 25 volumeveranderingen per uur de filmdikte blijken te verlagen tot beneden 20 nanometer en/of
10 leiden tot een SPV-diffusielengtevermindering tot lagere niveau's, die karakteristiek zijn voor de boven beschreven standaardbedrijfsuitvoeringen.

Bij wijze van voorbeeld kan in de inrichting, die voor de uitvoering van de uitvinding wordt toegepast, een koolstof-houdende gas-
15 concentratie tussen ongeveer 50 en 2000 dpm in het gebied van de groeizone worden bereikt door

- (a) zuiver argon in leiding 17 toe te voeren;
- (b) een mengsel van argongas en een koolstof-houdend gas in de pijpen 62A en 62B in te voeren; en
- 20 (c) de relatieve hoeveelheid van het koolstof-houdende gas in de argongastoevoer naar pijpen 62A en 62B tussen ongeveer 0,05 en 1,0 vol.% te handhaven;
- (d) gas in leiding 17 toe te voeren met een snelheid in de orde van ongeveer 5 l/minuut (berekend om ongeveer 10 volumeveranderingen/uur te
25 leveren); en
- (e) gas aan pijpen 62A en 62B toe te voeren met een snelheid in het gebied van ongeveer 0,1-4,0 l/minuut en bij een druk, die enigszins groter is dan de druk, die in de ovenomhulling wordt gehandhaafd door het gas dat wordt afgeleverd door leiding 17, waarbij het gas
30 dat uit openingen 66 treedt in de atmosfeer, die onmiddellijk de matrijstop het onderste uiteinde van het groeiende kristallijne lichaam en de vloeistofmeniscus, die zich tussen de matrijs en het groeiende lichaam uitstrekt omringt, zal binnentreden.

Tabel A geeft de resultaten van een aantal proeven, die op de
35 hierna beschreven wijze werden uitgevoerd met een inrichting, soortgelijk als die, weergegeven in de tekeningen. Elke proef in de tabel betekent een samenvatting van twee of meer proeven. In elke proef waren de

bedrijfsomstandigheden gelijk, met uitzondering van de gassamenstelling en stroomsnelheden. In elke proef was het toegepaste argongas van de hoogst beschikbare zuiverheid en bevatte minder dan tussen ongeveer 5 dpm ander materiaal, met uitzondering van tot ten hoogste 5 ongeveer 10-25 dpm van waterdamp en zuurstof elk. De concentraties van het koolstof-bevattende gas worden op volumebasis aangegeven. Geval 1 geeft de "standaard"-uitvoeringsomstandigheden aan, geval 2 geeft dezelfde omstandigheden aan, die slechts zodanig zijn gewijzigd dat de hoofdgasstroom overeenkomend met de gasstroom, ingevoerd via leiding 17, 10 is verminderd; gevallen 3, 4 en 5 zijn representatief voor omstandigheden die worden toegepast, wanneer een gekozen koolstof-bevattend gas wordt opgenomen in de gastoevoer naar het patroon via middelen die overeenkomen met pijpen 62A en 62B. Geval 3 betreft een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding. De SPV-diffusielengtewaarden zijn voor 15 het als zodanig gegroeide lint. De zonnecelrendementen zijn voor cellen gemaakt uit dezelfde linten. De SPV-waarden van gevallen 4 en 5 geven aan dat het gegroeide materiaal kan worden gebruikt voor zonnecellen met hoog rendement.

In elke proef werd de matrijs zodanig gedimensioneerd, dat de 20 buitenrandconfiguratie daarvan bij het bovineinde een rechthoek begrenste, met een afmeting van ongeveer 0,025 x 7,5 cm. De 2 grafietplaten 26A en 26B waren ongeveer 20 cm lang en 7,5 cm breed en hadden een dikte die varieerde van ongeveer 1,1 cm bij het bodemeinde tot ongeveer 0,50 cm bij het bovineinde. Nadat de smeltkroes 8 was gevuld 25 met een smelt van P-type silicium (gedoteerd met borium, zodat deze een soortelijke (ohm-cm)-weerstand van ongeveer 1 had), werd het patroon 16 als aangegeven in fig. 1 zodanig opgesteld, dat het onderste einde van matrijs 40 was ondergedompeld in de smelt. Het gesmolten toevoermateriaal steeg naar de top van de matrijs. Warmte werd aan het systeem 30 toegevoerd door de verhitters als eerder beschreven te bekrachtigen, zodat:

- (1) de temperatuur van de matrijs in het gebied van verhitter 38 ongeveer 10-30°C hoger lag dan het smeltpunt van silicium en
- (2) de temperatuur van platen 26A en 26B in het gebied van de verhitter 35 ongeveer 1200°C was. Koelwater werd door pijpen 50A en 50B gecirculeerd teneinde de topplaat 20 op een temperatuur beneden 50°C te houden. De temperatuur van de bovineinden van de platen 26A en 26B

was ongeveer 400°C . Argongas werd in de oven en het patroon via leiding 17 en pijpen 62A en 62B met een voorafgekozen snelheid ingevoerd (zie tabel A). Daarna werd een entkristal ingelaten door middel van een geschikt trekmechanisme (niet weergegeven) via doorgang 28 en
5 opening 58, teneinde contact te maken met de top van de matrijs.
Het ondereinde van het entkristal smolt en kwam in verbinding met het gesmolten materiaal bij het topeinde van de matrijs. Daarna werd het kristaltrekmechanisme zodanig bediend dat het entkristal met een gekozen snelheid in het gebied van 1,5-2,5 cm/minuut naar boven werd ge-
10 trokken. Terwijl het entkristal naar boven werd getrokken, werd geleidelijk een vlak siliciumlint 22 met een afmeting van ongeveer 0,025 cm dikte bij ongeveer 5,0 cm breedte op het entkristal gevormd. Het verkregen lint werd, nadat dit buiten de oven was gekomen door straling, geleiding en convector tot kamertemperatuur afgekoeld. De linten van
15 deze proeven werden bestudeerd ter bepaling van hun SPV-diffusielengte en tevens verwerkt in foto-elektrische zonnecellen onder toepassing van bekende diffusie- en metalliseringstechnieken. Tijdens de vervaardiging van de zonnecellen werden de SiC/SiO_x -films in een voorlooptrap van de linten verwijderd door deze te etsen met een bad van een geschikt
20 etsmiddel, bij voorbeeld $\text{HF/NH}_4\text{F}$. Deze zonnecellen hadden juncties, die op ongeveer 0,5 micrometer beneden één oppervlak waren geplaatst, plus een roosterachtige elektrode, afgezet op dat ene oppervlak en een vaste elektrode, afgezet op en nagenoeg het gehele tegenovergestelde oppervlak bedekkende; dit geschiedde op de wijze als algemeen beschreven
25 in het Amerikaanse octrooischrift 3.361.594. Op elke zonnecel werd een anti-reflectieve bekleding op het oppervlak met de roosterelektrode gevormd. Zonnecelrendementen werden gemeten onder AM1 (100 mW/cm^2)-omstandigheden.

T A B E L A

Nr. proef	Gassamen- stelling Leiding	Pijpen 62A & 62B	Gasstroomsnelheid liter/min Leiding 17	Pijpen 62A & 62B	C-Gas concentra- tie in groeizone	Film kleur	Filmdikte in nano- meter	SPV-diffusie- afstand Geen C- gas toe- voer aan groeizone	C-Gas toevoer aan groei- zone	Rende- ment zonne- cel
(Vol.%)										
1	A(e)	A	10-20	2,0	20 dpm	Geen film	Geen film	15-35 μ m	-----	8-10%(b)
2	A	Geen stroom	1,0	0,0	500 dpm	dof	20-50	50 μ m	-----	11,5%(c)
3	A	1% CO ₂ in A	3,0-4,0	0,2-0,5	600-1200 dpm (a)	dof	20-50	-----	45 μ m	12,5%(c)
4	A	800-6000 dpm CO in A	5,0	4,0	50-1000 dpm (a)	dof	20-50	-----	40 μ m	----- ¹²¹ (d)
5	A	800-6000 dpm CH ₄ in A	5,0	4,0	50-1000 dpm (a)	dof	20-50	-----	47 μ m	----- ¹²¹ (d)

- (a) - geschatte concentratiewaarden
- (b) dit waardegebied stelt de vorige rendementsgemiddelden voor, die zijn verzameld gedurende een groot aantal proeven, uitgevoerd onder de standaard-bewerkingsuitvoeringsvorm van gasstromen, als beschreven in de tekst.
- (c) deze waarde representeert de best bereikte waarde binnen het gebied van aangegeven omstandigheden.
- (d) De huidige zonnecelfabricagemethode sluit de toepassing van dit materiaal voor een effectieve zonnecelfabricage uit.
- 10 (e) A = argon.

Het is uit tabel A duidelijk, dat de SPV-resultaten van gevallen 2-5 significant beter zijn dan de resultaten van geval 1 en dat de beste zonnecellen afkomstig zijn uit gevallen 2 en 3.

- In de uitvinding kunnen eventueel veranderingen worden aangebracht. Aldus kan bij voorbeeld een ander gas of een mengsel van gassen bij voorbeeld helium in plaats van argon worden toegepast. Tevens kan het koolstof-houdende gas bestaan uit of een type omvatten, dat anders is dan de bovenbeschreven typen, bij voorbeeld ethaan, propaan, butaan, etheen, propeen, butyleen en homologen en analogen daarvan, bij voorbeeld ethyleenoxyde en dergelijke. Hoewel het de voorkeur heeft dat de koolstof-houdende gassen CO, CO₂ of een betrekkelijk laagmoleculaire koolwaterstof of een zuurstof-bevattend homoloog of een analoog van een dergelijke koolwaterstof zijn, zal men begrijpen dat het koolstof-houdende gas sommige andere typen kan omvatten, bij voorbeeld dimethylethaan of methylbenzeen. Het is alleen belangrijk, dat het koolstof-houdende gas
- (a) CO levert of de vorming van CO in de groeizone bevordert door reactie met zuurstof of elk zuurstof-bevattend gas, zoals CO₂ of H₂O, die in de groeizone aanwezig kunnen zijn,
 - (b) geen andere onzuiverheden worden ingevoerd en
 - 30 (c) niet belet dat geschikte groeiomstandigheden tot stand worden gebracht en gehandhaafd.

Het is tevens duidelijk dat de concentratie van het CO-gas in de groeizone verder kan worden opgevoerd door zuurstofgas in de oven te voeren naast de boven beschreven koolstof-houdende gassen, aangezien de zuurstof gemakkelijk in reactie zal treden met de hete grafietdelen van de inrichting en CO of CO₂ zal vormen. Het zuurstofgas wordt bij voorkeur toegevoerd in een mengsel met het koolstof-houdende gas,

- bij voorbeeld gemengd met één of meer van de volgende gassen: CO , CO_2 en CH_4 . Het zuurstofgas kan naar keuze afzonderlijk of gemengd met een inert gas worden toegevoerd. De zuurstof kan aan de ovenomhulling worden toegevoerd via bij voorbeeld leiding 17 of via een op soortgelijke wijze opgestelde toevoerpijp, maar het gas wordt bij voorkeur toegevoerd aan het patroon, zoals dat voor het koolstof-houdende gas de voorkeur heeft. Toevoeging van zuurstof zal de hoeveelheid koolstofhoudend gas, die men naar de inrichting moet toevoeren om de gewenste CO -concentratie in de groeizone te bereiken, doen verminderen. De gewenste CO -concentratie in de groeizone, wanneer zowel zuurstofgas als een koolstof-houdend gas in de oven worden ingevoerd, is dezelfde als de concentratie als boven aangegeven voor het geval dat het koolstofhoudende gas zonder een afzonderlijke zuurstofgasstroom wordt toegevoerd.
- 15 Het is duidelijk dat het koolstof-houdend gas met het gas in leiding 17 kan worden ingevoerd. Tevens kan men de werkwijze uitvoeren en installaties die geen patroon omvatten. Zo kan bij voorbeeld het inerte gas/koolstof-houdende gasmengsel, met of zonder zuurstofgas, in een EFG- of Ciszek-opstelling als een spuitstroom worden ingevoerd
- 20 onder toepassing van pijpen die in de groeizone geplaatst zijn op soortgelijke wijze als de koelgaspijpen, beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.124.489 en 3.265.469, terwijl de oven op een andere wijze kan worden opgesteld, bij voorbeeld als weergegeven in de Amerikaanse octrooischriften 3.591.348 en 3.291.571.
- 25 De uitvinding is evenmin beperkt tot de vorming van linten. De uitvinding is tevens bruikbaar voor het laten groeien van siliciumlichamen met cirkelvormige, veelhoekige, gebogen of andere dwarsdoorsnede vormen. De uitvinding is tevens bruikbaar voor een ander P-type silicium-, N-type silicium en tevens niet-gedoteerd silicium.
- 30 In samenhang met de koolstof-houdende gassen bedoelt de uitdrukking "sporenhoeveelheid" een hoeveelheid kleiner dan ongeveer 25 dpm en die geen merkbaar effect op de kristalgroei heeft aan te geven. Wat betreft de andere gassen die in het inerte gas als onzuiverheden aanwezig zijn, betekent een sporenhoeveelheid een hoeveelheid tot ten hoogste
- 35 ongeveer 25 dpm voor zuurstof en water en tot ten hoogste ongeveer 5 dpm voor andere gasvormige onzuiverheden.
- De uitdrukking "vormorgaan" omvat een capillaire matrijs of een uitsteeksel bedoeld, zoals toegepast in de Ciszek-methode.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het laten uitgroeien van een gekristalliseerd lichaam van silicium uit een siliciumsmeelt, waarbij een vormorgaan in de groeizone wordt toegepast en het vloeistof/vastestofgroeigrensvlak als eigenschap heeft dat een meniscus tussen het vormorgaan en het
5 groeiende lichaam aanwezig is, met het kenmerk, dat de groeizone wordt omhuld met een mengsel van een inert gas en meer dan sporenhoeveelheden van een koolstof-houdend gas.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas koolmonoxyde, kooldioxyde of methaan is.
- 10 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas CO is.
4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas CO₂ is.
5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het koolstof-
15 houdende gas CH₄ is.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vormorgaan een capillaire matrijs is en men het kristallijne lichaam laten groeien uit een smeltbron geleverd door een capillaire matrijs.
7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het inerte
20 gas argon of helium is.
8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het inerte gas en het koolstof-houdende gas zodanig in de groeizone worden ingevoerd, dat een concentratie van het koolstof-houdende gas in het inerte gas tussen ongeveer 25 en 5000 dpm wordt gehandhaafd.
- 25 9. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de concentratie van het koolstof-houdende gas in het inerte gas in de groeizone in het gebied van 50-2000 dpm ligt.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas CO is.
- 30 11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas CO₂ is.
12. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas CH₄ is.
13. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het kristallijne lichaam laat uitgroeien volgens de EFG-methode.
35

14. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas wordt gekozen uit koolmonoxyde, kooldioxyde, methaan, ethaan, propaan, butaan, etheen, propheen, butyleen, methylbenzeen, dimethylbenzeen en ethyleenoxyde.
- 5 15. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men het siliciumlichaam laat uitgroeien uit een smeltfilm, die is aangebracht op het bovineinde van grafieten vormorgaan.
16. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het vormorgaan capillaire matrijs is.
- 10 17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat de capillaire matrijs van grafiet is gemaakt.
18. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het vormorgaan in een grafieten smeltkroes is geplaatst.
19. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze verder
- 15 de trap omvat van het invoeren van zuurstofgas in de groeizone.
20. Werkwijze volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat het koolstofhoudende gas CO of CO₂ is.
21. Werkwijze volgens conclusie 20, met het kenmerk, dat het vormorgaan wordt opgesteld in een smeltkroes en dit vormorgaan en de smeltkroes
- 20 beide van grafiet zijn gemaakt.
22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat het vormorgaan en de smelt door grafieten verhitters worden verhit.

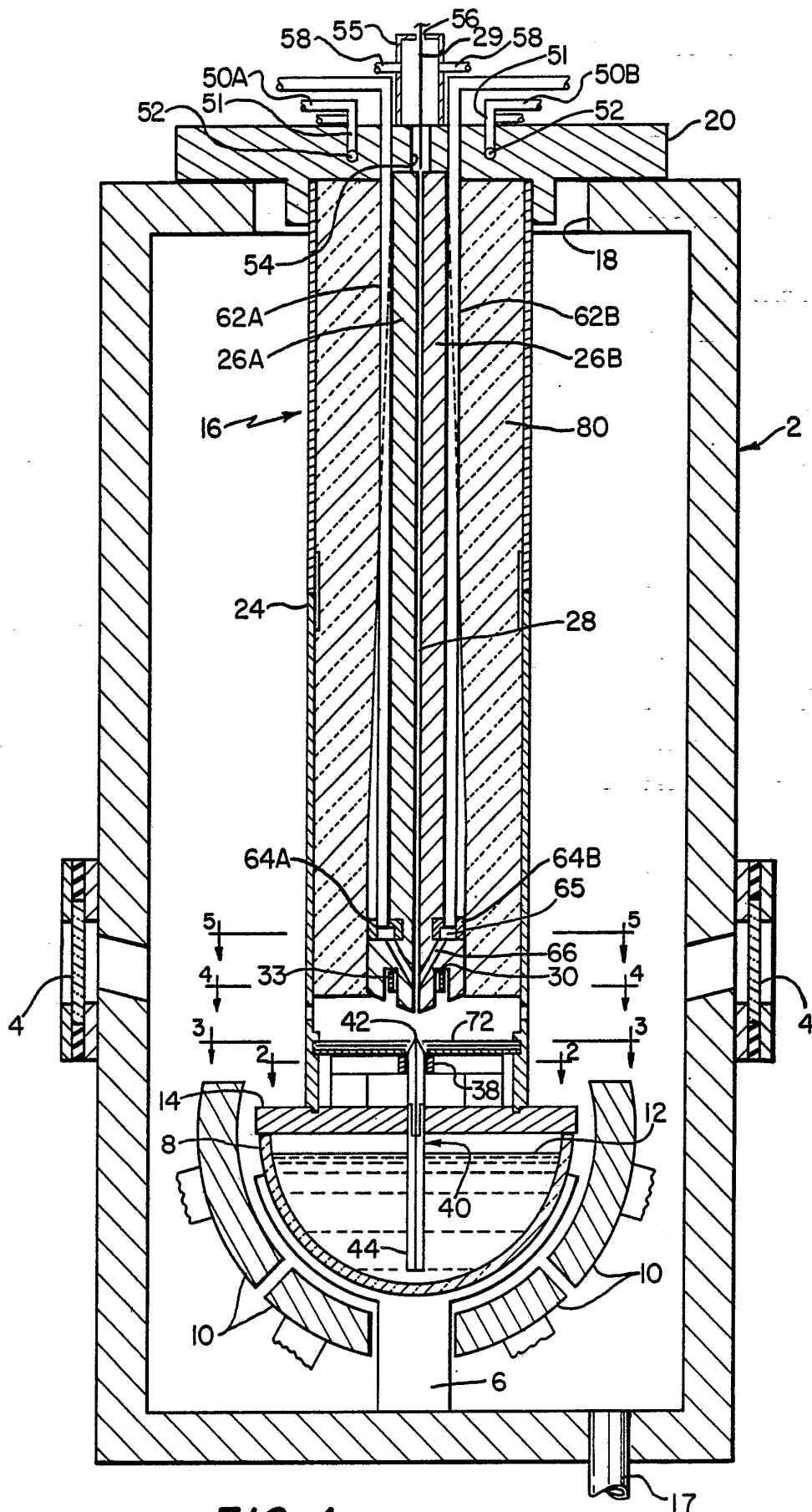


FIG. 1

8101120

Mobil Tyco Solar Energy Corporation

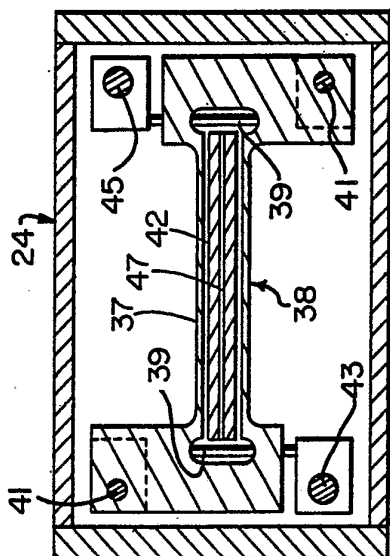


FIG. 2

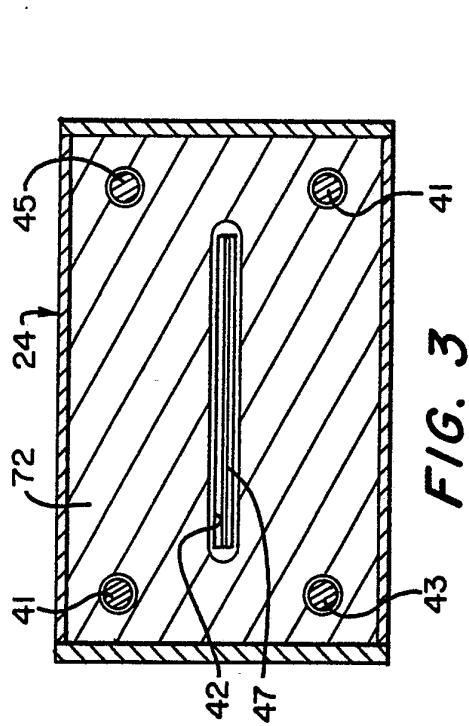


FIG. 3

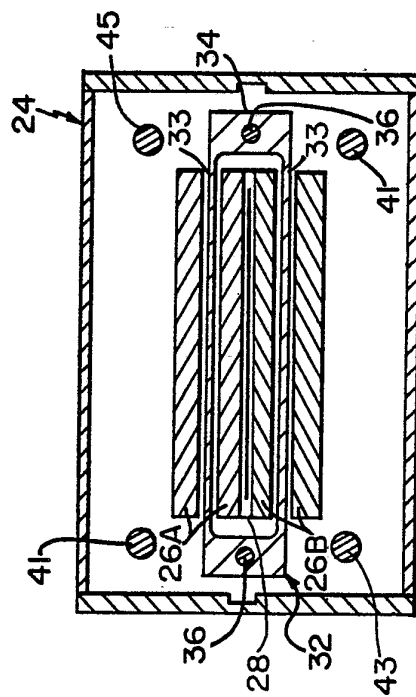


FIG. 4

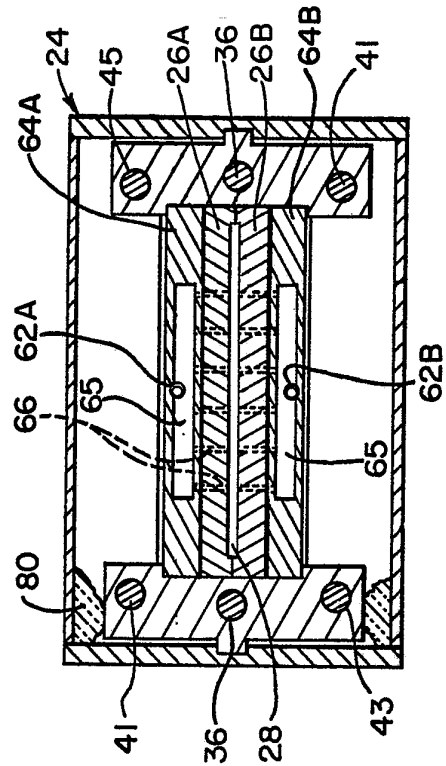


FIG. 5