

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5462988号
(P5462988)

(45) 発行日 平成26年4月2日 (2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 33/037 (2006.01)
H O 1 L 31/04 (2014.01)C O 1 B 33/037
H O 1 L 31/04 H

請求項の数 24 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2010-518420 (P2010-518420)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月25日 (2008.7.25)
 (65) 公表番号 特表2010-534614 (P2010-534614A)
 (43) 公表日 平成22年11月11日 (2010.11.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2008/071234
 (87) 国際公開番号 W02009/015356
 (87) 国際公開日 平成21年1月29日 (2009.1.29)
 審査請求日 平成23年7月5日 (2011.7.5)
 (31) 優先権主張番号 11/828,734
 (32) 優先日 平成19年7月26日 (2007.7.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 510002648
 シリコール マテリアルズ インク
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 94
 0301, パロ アルト, リットン アベ
 ニュー 530, 2階
 530 Lytton Avenue, 2
 nd Floor Palo Alto,
 California 940301 U
 nited States of Ame
 rica
 (74) 代理人 100075258
 弁理士 吉田 研二
 (74) 代理人 100096976
 弁理士 石田 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低品位シリコン原料を用いてシリコンインゴットを形成する方法およびシステム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低品位シリコン原料を用いてシリコンインゴットを生成する方法において、前記シリコンインゴットは、前記低品位シリコン原料よりも品質の高いシリコンを含み、前記方法は、

坩堝装置内で、低品位シリコン原料から熔融シリコンを形成するステップと、

前記熔融シリコンの方向性固化を行って、前記坩堝内にシリコンインゴットを生成する際に、前記方向性固化において、概して固化したシリコン分量と、概して熔融したシリコン分量とを生成し、前記概して固化したシリコン分量と前記概して熔融したシリコン分量とを組み合わせた高さを増加させるステップと、

前記概して固化したシリコン分量を前記坩堝装置内に保持しながら、前記概して熔融したシリコン分量の少なくとも一部を前記坩堝装置から除去するステップであって、前記概して固化したシリコン分量と前記概して熔融したシリコン分量とを組み合わせた高さの増加によって前記概して熔融したシリコン分量を前記坩堝に対応付けられた経路の高さに到達可能とし、前記概して熔融したシリコン分量の一部を前記経路を介して流すステップと、

前記概して固化したシリコン分量の前記方向性固化の期間を延長して、前記シリコンインゴットの結晶化によって生じる材料の応力を低減するステップと、

前記概して固化したシリコン分量の方向性固化を制御して、前記低品位シリコン原料よりも概して品質の高いシリコンを含むシリコンインゴットを生成するステップと、を含む

10

20

方法。

【請求項 2】

前記低品位シリコンに由来する不純物を抽出するために、前記溶融シリコンを事前調整するステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記溶融シリコンを事前調整する前記ステップは、前記溶融シリコン内に気泡核形成を誘導するステップを更に含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶融シリコンを事前調整する前記ステップは、酸素、窒素、水素、水蒸気、二酸化炭素、および塩素含有気体の少なくとも一つを含む気体を利用して、前記溶融シリコン内に気泡核形成を誘導するステップを更に含む、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 5】

前記溶融シリコンを事前調整する前記ステップは、前記溶融シリコン内に超音波エネルギーまたは電磁エネルギーを送り込んで、前記溶融シリコンからの不純物の抽出を改善することを更に含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 6】

前記溶融シリコンを事前調整する前記ステップは、前記溶融シリコンに添加剤を混入して、前記溶融シリコンからの前記不純物の抽出を促進することを更に含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

20

前記経路は、前記坩堝装置の第 1 容積と前記坩堝装置の第 2 容積とを分離する低背型中間壁を備え、

前記坩堝装置の前記第 1 容積は、前記概して固化したシリコン分量と前記概して溶融したシリコン分量とを含み、

前記低背型中間壁は、前記方向性固化中の所定の時点における、前記概して固化したシリコン分量と前記概して溶融したシリコン分量との間の所定の界面レベルの高さに近い高さを有し、

前記低背型中間壁によって、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部が、前記坩堝装置の前記第 1 容積から前記坩堝装置の前記第 2 容積内に流入可能になることで、前記概して固化したシリコン分量から前記概して溶融したシリコン分量の一部を分離する、請求項 1 に記載の方法。

30

【請求項 8】

前記第 2 容積は前記第 1 容積を取り囲み、前記方法は、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部が、前記第 1 容積の廻りの前記第 2 容積内に流入するステップを更に含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記経路は、排出路とプラグ装置とを含み、前記プラグ装置は、前記概して溶融したシリコン分量が前記排出路を通る流れを制御するように対応付けられ、前記方法は、前記プラグ装置を制御可能に配置して、前記概して溶融したシリコン分量の前記坩堝装置からの流れを制御することで、前記概して固化したシリコン分量から前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を分離するステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記経路は、前記坩堝装置の第 2 容積から前記坩堝装置の第 1 容積を分離する排出路と、前記概して溶融したシリコン分量が前記排出路を通る流れを制御するように対応付けられるプラグ装置とを含み、前記方法は、前記プラグ装置を制御可能に配置して、前記第 2 容積から前記第 1 容積への前記概して溶融したシリコン分量の流れを制御することで、前記概して固化したシリコン分量から前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を分離するステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 2 容積は前記第 1 容積を取り囲み、前記方法は、前記第 1 容積の廻りの前記第 2

50

容積内に、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部が流入するステップを更に含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記制御するステップは、前記除去するステップの後で、前記シリコンインゴットを高温に保持して、前記シリコンインゴット内の応力に関連した構造欠陥を除去することで、シリコンインゴットの品質を向上させるステップを更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

低品位シリコン原料を用いてシリコンインゴットを形成するシステムにおいて、前記シリコンインゴットは、前記低品位シリコン原料よりも品質の高いシリコンを含み、前記システムは、

10

低品位シリコン原料を受け取って加熱することで、前記低品位シリコン原料が前記加熱に反応して溶融シリコンを生成する坩堝装置と、

前記溶融シリコンの方向性固化を行って、前記坩堝装置内にシリコンインゴットを形成し、前記方向性固化により、概して固化したシリコン分量と、概して溶融したシリコン分量とを生成し、前記概して固化したシリコン分量と前記概して溶融したシリコン分量とを組み合わせた高さを増加させ、前記概して固化したシリコン分量の前記方向性固化の期間を延長して、前記シリコンインゴットの結晶化によって生じる材料の応力を抑制する温度制御手段と、

前記概して固化したシリコン分量を前記坩堝装置内に保持しながら、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を前記坩堝装置から除去する除去手段であって、前記概して固化したシリコン分量と前記概して溶融したシリコン分量とを組み合わせた高さの増加によって前記概して溶融したシリコン分量を前記坩堝に対応付けられた経路の高さに到達可能とし、前記概して溶融したシリコン分量の一部を前記経路を介して流す手段と、を含む、

20

前記温度制御手段は、前記低品位シリコン原料よりも概して品質の高いシリコンを含むシリコンインゴットを生成するように、前記概して固化したシリコン分量の前記方向性固化を更に制御する、システム。

【請求項 14】

前記溶融シリコンを事前調整して、前記低品位シリコン原料に由来する不純物を抽出する手段を更に含む、請求項 13 に記載のシステム。

30

【請求項 15】

前記坩堝装置に対応付けられて、前記溶融シリコン内に気泡核形成を誘導することによって前記溶融シリコンを事前調整する気泡核形成源を更に含む、請求項 13 に記載のシステム。

【請求項 16】

酸素と、窒素と、水素と、水蒸気と、二酸化炭素と、塩素含有気体の少なくとも一つを含む気体を使用して、前記溶融シリコン内に気泡核形成を誘導する気泡核形成源を更に含む、請求項 13 に記載のシステム。

【請求項 17】

坩堝装置に対応付けられ、前記溶融シリコン内に超音波エネルギーを送り込んで、前記溶融シリコンからの不純物の抽出を促進する超音波エネルギー源を更に含む、請求項 13 に記載のシステム。

40

【請求項 18】

前記溶融シリコンを事前調整するステップは、前記溶融シリコンに添加剤を混入して、前記溶融シリコンからの前記不純物の抽出を促進するステップを更に含む、請求項 14 に記載のシステム。

【請求項 19】

前記経路は、前記坩堝装置の第 2 容積から前記坩堝装置の第 1 容積を分離する低背型中間壁を含み、

前記坩堝装置の前記第 1 容積は、前記概して固化したシリコン分量と、前記概して溶融

50

したシリコン分量とを收容し、

前記低背型中間壁は、更に、前記方向性固化中の所定の時点における、前記概して固化したシリコン分量と、前記概して溶融したシリコン分量との間の所定の界面レベルの高さに近い高さを有し、

前記低背型中間壁によって、前記坩堝装置の前記第 1 容積から前記坩堝装置の前記第 2 容積に、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部が流入することで、前記概して固化したシリコン分量から前記概して溶融したシリコン分量を分離する、請求項 1 3 に記載のシステム。

【請求項 2 0】

前記第 2 容積は前記第 1 容積を取り囲み、前記第 1 容積の廻りの前記第 2 容積内に、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を流入させる、請求項 1 9 に記載のシステム。

10

【請求項 2 1】

前記経路は、排出路およびプラグ装置を含み、前記プラグ装置は、前記概して溶融したシリコン分量が前記排出路を通る流れを制御するように対応付けられ、前記プラグ装置を制御可能に配置して、前記概して溶融したシリコン分量の前記坩堝装置からの流れを制御することで、前記概して固化したシリコン分量から前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を分離する、請求項 1 3 に記載のシステム。

【請求項 2 2】

前記経路は、前記坩堝装置の第 2 容積から前記坩堝装置の第 1 容積を分離する排出路と、前記概して溶融したシリコン分量が前記排出路を通る流れを制御するように対応付けられるプラグ装置とを含み、前記プラグ装置を制御可能に配置して、前記第 2 容積から前記第 1 容積への前記概して溶融したシリコン分量の流れを制御することで、前記概して固化したシリコン分量から前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を分離する、請求項 1 3 に記載のシステム。

20

【請求項 2 3】

前記第 2 容積が前記第 1 容積を囲繞し、前記第 1 容積を囲繞する前記第 2 容積内に、前記概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を流入させる、請求項 1 9 に記載のシステム。

【請求項 2 4】

30

前記温度制御手段は、前記概して溶融したシリコン分量を除去した後で、前記シリコンインゴットの温度を更に制御して、前記シリコンインゴットを高温に保持することによって、前記シリコンインゴット内の応力関連の構造的欠陥を除去する、請求項 1 3 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、シリコンなどの半導体材料の製造に利用される方法およびシステムに関する。特に、本開示は、純度の低い半導体原料を使用して、より高純度の半導体インゴットを形成する方法およびシステムに関する。

40

【背景技術】

【0 0 0 2】

光起電技術産業（P V）の業界は急速に成長しており、集積回路（I C）に適用されるような伝統的な用途の範囲を超えて消費されるシリコンの量を増加させる一因となっている。現在、太陽電池産業のシリコン需要は、I C 産業のシリコン需要に匹敵しつつある。現在の製造技術では、集積回路（I C）と太陽電池の両方の産業で、出発原料として、精製および純化されたシリコン原料を必要とする。

【0 0 0 3】

太陽電池の材料の選択肢は、単結晶の電子グレード（E G）シリコンから、比較的不純

50

な金属グレード（MG）シリコンにまで及ぶ。EGシリコンからは、理論的限界に近い効率を持つ（ただし、法外に高価な）太陽電池が得られるが、MGシリコンからは、通常、正常に機能する太陽電池を製造することができない。多結晶シリコンから作製される初期の太陽電池は、比較的低い6%程度の効率しか達成していなかった。この効率は、セルに入射するエネルギーと、回収されて電流に変換されるエネルギーの比率の測定値である。ただし、太陽電池の製造に有用であり得る他の半導体材料も存在するであろう。

【0004】

現在のところ、より高純度の材料および向上した処理技術によって、効率が24%のセルを商業化できるようになっている。このような工業技術の進歩は、この分野の産業が、単一接合シリコン太陽電池の理論的限界である31%の効率に近づくことに貢献している。実際には、市販されている太陽電池のほぼ90%が、単結晶シリコンから作製されている。

10

【0005】

太陽電池の製造に役立て得る生のシリコン材料の品質は、いくつかの要因によって決定される。この要因には、たとえば、遷移金属、ドーパント含有量、およびドーパント分布などがある。遷移金属は、多結晶シリコン太陽電池の効率に、根本的な問題を提起する。多結晶シリコン太陽電池は、鉄（Fe）や、銅（Cu）や、ニッケル（Ni）などの遷移金属を最大 10^{-16} cm^{-3} の濃度まで許容し得るが、これは、多結晶シリコン内の金属は、原子的に分解されずに、しばしば構造欠陥部（結晶粒界）に配置される、電気的な活性度の低い含有物または沈殿物であることが多いためである。

20

【0006】

改良型の金属（UMG: upgraded metallurgical）シリコンなど、PV産業用のグレードの低い原材料は、通常、その材料に応じた低品質の多結晶（mc）Siのインゴットおよびウエハに加工される。この低品質は、最終的に太陽電池の特性を低下させる高濃度の不純物によって規定される。品質低下は、不純物がmc-Siの構造欠陥部特性と相互作用する場合には、特に深刻になる可能性がある。これに関して、最も有害な欠陥の一つは、主として、結晶体の冷却段階における制御されない応力緩和で導入される結晶粒内転移である。

【0007】

炭素（C）およびドーパント（主にBおよびP）を含む非金属の不純物は、溶融Siへの反応性ガスの吹き付けなど、各種の洗浄技術を利用して抽出される。一般に、複数の洗浄ステップ/技術の組み合わせを利用して、結晶化後のmc-Siの許容可能な品質レベルを達成する。洗浄ステップを増やすとコストが上昇することから、可能な限り低品質の材料を利用したいという要望がある。このため、原材料には、CもしくはP、またはその両方が非常に大量に含まれることが多い。Cの濃度が結晶化の際の溶融度を超える場合は、個々の結晶/インゴット内で炭化ケイ素（SiC）沈殿物が形成される。このSiCは、各mc-Si材料を非常に劣化させる。

30

【0008】

金属不純物は、結晶化の最終段階に近づくにつれて極めて濃縮される。たとえば、ブリッジマン法による鑄造の場合のように、Si溶融物の底部で方向性固化が始まると、固化するmc-Siは、個々のインゴットの上部において極めて汚染される。Si内の品質低下金属のほとんどは、結晶Si内の比較的高速のディフューザであるので、これらの金属の一部は、インゴットの冷却中に、固化Si内に逆拡散することができ、その結果、各インゴットの深い部分が更に劣化することになる。このため、控えめに云っても、約1050（金属の拡散が特に高速である温度）を超える温度範囲において、その場でのインゴットのアニール処理に下降傾斜の拡張を利用できなくなる。一方、この温度範囲は、潜在的には、mc-Siインゴット内の結晶構造を改善して、凍結応力を抑制するその場でのアニール処理にとって有利な温度範囲である。

40

【0009】

シリコン溶融物の完全な固化まで処理を続行すると、金属不純物は、シリコンインゴッ

50

ト内に逆拡散する。この拡散がなければ、シリコンインゴットは、より高純度に成り得る。このような逆拡散の結果、インゴット内のシリコンの品質は、この逆拡散が生じなければ、使用可能であった品質から、使用に適さないものになってしまう。この問題に十分に対処するプロセスは現在のところ知られていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、太陽電池産業のシリコン需要を満たしながらも、ＩＣ産業の需要と競合しないシリコンインゴットの原料が求められている。

【0011】

高価な高純度の材料とコストの高い処理技術の少なくともいずれかを用いて現時点で達成可能な効率を持つ、商業的に利用できる太陽電池を最終的に作製し得る、シリコンインゴットを供給することについての要望が存在する。

【0012】

また、全般的なコスト抑制を実現する低品位シリコン原料を用いて、より品質の高いシリコンインゴットを製造できるプロセスを求める要望もある。更に、シリコンインゴット形成の最終段階における不純物の逆拡散の問題を解決する、経済的かつ効率的な方法およびシステムを求める要望も存在する。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本明細書において、最終的に太陽電池の作製に利用できるシリコンインゴットの形成技術を開示する。本開示は、純度の低い半導体原料を用いて、より高純度の半導体材料を含むシリコンインゴットを得る方法およびシステム、ならびに結果的に得られるシリコンインゴットを含む。たとえば、本明細書で開示するプロセスで形成されたシリコンインゴットを用いることで、費用性能比が向上したソーラウエハおよび太陽電池が実現する。また、本開示は、ウエハレベルにおいて金属に関連する欠陥を除去および修正するプロセスを容易かつ効果的に組み合わせることができ、これにより、効率の高いＰＶ太陽電池を生産することができる。

【0014】

開示する要旨の一態様によれば、半導体インゴットの形成方法および対応するシステムは、低品位シリコン原料を用いることに対応したものであり、坩堝装置内で、低品位シリコン原料から熔融シリコンを形成することを含む。本プロセスおよびシステムは、熔融シリコンの方向性固化を行って、坩堝装置内でシリコンインゴットを形成するものである。この方向性固化により、概して固化したシリコン分量と、概して熔融したシリコン分量とが生成される。本方法およびシステムは、概して固化したシリコン分量を坩堝装置内に保持しながら、概して熔融したシリコン分量の少なくとも一部を坩堝装置から除去することを含む。このプロセスおよびシステムは、概して固化したシリコン分量についての方向性固化をさらに制御して、低品位シリコン原料よりも概して高品位のシリコンを含むシリコンインゴットを形成する。より不純な熔融シリコンを除去する各種の経路を本明細書において開示する。

【0015】

開示する要旨の前述の利点および他の利点は、他の新規な特徴と共に、本明細書に記載する説明から明らかになるであろう。ここで要約する意図は、請求項の要旨を包括的に説明することではなく、その要旨の機能の一部についての簡潔な概観を提示することである。本明細書に提示する他のシステム、方法、特徴、利点は、当業者であれば、下記の図面および詳細な説明を検討することで明らかになるであろう。このような追加のシステム、方法、特徴、および利点はすべて、本明細書に含まれると共に、付随する請求項の範囲に入ることが意図されている。

【0016】

開示する要旨の特徴、性質、および利点は、後述する詳細な説明を、図面と組み合わせ

10

20

30

40

50

て検討することでより明らかになるであろう。図面において、対応するものは、図面全体を通じて同様の参照符号で識別される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】太陽電池を作製する既知のプロセスを概略的に示した従来技術の流れ図である。

【図2】従来の方式とは対照的な、開示する要旨の教示を組み込むことができる太陽電池作製プロセスの全体を概略的に示す図である。

【図3】本開示の結果を得るための処理環境の一実施形態を示す図である。

【図4】低品位シリコン原料からより高純度のシリコンインゴットを求める本開示に係るプロセスフローを示す図である。

10

【図5】本明細書の要旨によって開示される溶融シリコン除去プロセスの一実施形態を示す図である。

【図6】本明細書の要旨によって開示される溶融シリコン除去プロセスの一実施形態を示す図である。

【図7】本開示に適用できる、溶融シリコンを事前調整する各種の形式を示す図である。

【図8】本開示に適用できる、溶融シリコンを事前調整する各種の形式を示す図である。

【図9】本開示に適用できる代替実施形態のシリコン除去プロセスを示す図である。

【図10】本開示に適用できる代替実施形態のシリコン除去プロセスを示す図である。

【図11】本開示に適用できる代替実施形態のシリコン除去プロセスを示す図である。

【図12】本開示の範囲に入る更に他の代替実施形態のシリコン除去プロセスを示す図である。

20

【図13】本開示の範囲に入る更に他の代替実施形態のシリコン除去プロセスを示す図である。

【図14】本開示の要旨内で応用し得る、坩堝装置の異なる態様を提示する図である。

【図15】本開示の要旨内で応用し得る、坩堝装置の異なる態様を提示する図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本開示の方法およびシステムは、低純度または高不純物のシリコンまたは半導体原料を用いて、高純度のシリコンまたは半導体インゴットを作製する半導体インゴット形成プロセスを提供する。ここで開示するプロセスは、従来個別に実行されていた処理工程を組み合わせると共に、シリコンインゴット形成プロセスにおける固有の冷却段階をより適切に活用することによって、一つの溶融プロセスを不要にする。本開示は、インゴットの形成が行われている最中にシリコンインゴットを残すように溶融シリコンを除去する経路を含む。本開示の要旨において除去される溶融シリコンは、概して、形成されるシリコンインゴットよりも多量の不純物を含んでいる。

30

【0019】

より不純なシリコン溶融物を除去するにより、既に形成されたシリコンインゴット内に金属不純物が再び混入することが防止される。このような不純物の逆拡散を懸念せずに、更にシリコンインゴットプロセスを制御および改善することが可能になる。たとえば、金属不純物の逆拡散を防ぐことができないシステムにおいて、インゴットを高温に保持することで、そうでない場合に存在し得る応力を回避できる可能性がある。応力の低減と共に、個々のインゴット内で応力に関連した構造欠陥の形成が抑制されるため、インゴットの品質がさらに向上する。

40

【0020】

シリコンインゴットの方向性固化に、より低品位の原料を利用できるため、合計コストの削減という最終的な利点が見られる。ここで開示するプロセスおよびシステムによって作製されるインゴットは、純度の低い原料を利用して既知の方向性固化で作製されるインゴットよりも品質の高いものになる。本明細書で開示する各種の技術的利点および成果のなかでも特に注目すべきは、半導体インゴット内に存在する金属および非金属の不純物の量を削減する機能を含むことであり、このことは、太陽電池の製造に有用であり得る。他

50

の具体的な利点は、非金属、すなわち、B、P、およびCの高濃度領域が、UMG-Si原材料から作製されたインゴットの上部領域に存在しなくなることである。

【0021】

図1に、本開示の内容に合わせて展開される、ステップ12から始まる既知のプロセス10を示す。ステップ12において、ウエハを形成する既知のプロセスフロー10に、MGまたは他の低品位シリコンが投入される。この既知のプロセスフロー10では、ステップ14において、MGシリコンから高品位シリコンが抽出される。高品位シリコン抽出ステップ14は、費用の高い一連の処理であるが、結果的にEGシリコンが得られる。このEGシリコンは、ステップ16におけるインゴットの作製に用いられるタイプのシリコン原材料である。既知のプロセスフロー10は、ステップ18において、一般的には線鋸を利用してシリコンインゴットを薄く切り、シリコンウエハを導出することを含む。その結果得られるシリコンウエハは、次に、太陽電池製造プロセス20に投入される。

10

【0022】

図2は、本開示が特別な利点を提供する、太陽電池を製造するプロセスフロー30の斬新な態様を大まかに示した図である。プロセスフロー30は、ステップ32において、MGシリコンを利用することを含み、このMGシリコンは、RMGまたはUMGシリコンになる程度まで精製される。達成される品質のシリコンは、依然として低品位のシリコン34である。したがって、ステップ34のシリコン品質は、ステップ14での品質のシリコンよりもかなり低コストである。また、ステップ34における低品位シリコンは、ステップ14での品質のシリコンと比べてより多くの金属および他の不純物を含んでいる。ステップ36において、シリコンインゴットの形成を行うことができる。ステップ38は、シリコンウエハの形成、すなわち、シリコンインゴットを薄く切りだす処理を表している。開示する太陽電池を製造するプロセスフロー30には、電池のプロセスを開始する前に、前処理工程とも呼ばれるウエハ処理ステップ40を導入することができる。最後に、ステップ42において、太陽電池の製造プロセスが実行される。

20

【0023】

プロセスフロー30のステップ34および36において、開示する要旨の教示は、シリコンインゴットの形成に影響するものである。本開示の教示が適用される処理環境を示すために、処理環境50を図3に示す。図3において、坩堝54は、シリコン溶融物52を含む。加熱区域58は、坩堝42の側面および底面を取り囲んでいる。分離チャンバ60は、更に、坩堝54と共に、温度制御のための処理環境を構築すると共に、処理の雰囲気構築する。水冷システム62が分離チャンバ60を取り巻き、この分離チャンバ60内にカメラ64を挿入して、シリコン溶融物52の観察を行えるようになっている。

30

【0024】

処理環境50は高さ66を有し、坩堝54はその高さ66で垂直に延びている。ただし、プロセス制御が向上するように、半径70を有する降下機構68が、下部フレーム72内で垂直方向の下方に移動して、より急速に、または加熱区域制御を指定できる各種異なる方式で、坩堝54の異なる部分を異なる温度加熱区域58に曝せるようになっている。処理環境50は、たとえば、 1×10^{-3} Torr未満の真空度で、アルゴンを用いて複数回10ゲージPSIにパージするサイクルにより、チャンバ内に残留するすべての酸素を排除した密封型成長チャンバを提供する。加熱区域58は、同調コンデンサバンクを有する並列回路内の多重巻き誘導コイルで加熱することができる。

40

【0025】

図4に、ここで開示したシリコンインゴット形成プロセスの例示的フローチャート80を示す。ステップ82において開始すると、シリコンインゴット形成プロセス80により、坩堝54、または後述する各種の坩堝実施形態などの坩堝に、低品位シリコン原料が投入される。ステップ84において、加熱処理によって、低品位シリコン原料から溶融シリコンが生成される。坩堝内に識別可能な量のシリコン溶融物が生成されたら、ステップ86において、所定の除去経路より下に、シリコン溶融物が生成されているかどうかの判定が行われる。生成されている場合は、次の検査88で、坩堝に低品位シリコンを追加する

50

必要があるかどうかを判定する。

【 0 0 2 6 】

基本的に、この判定は、シリコン溶融物 5 2 の方向性固化により高品位シリコンインゴットが形成される際に、徐々に不純物が蓄積されるシリコン溶融物が、最終的に、その溶融状態において除去経路を有することを確認するためのものである。不純物が混入したシリコン溶融物 5 2 を除去することにより、溶融状態において、より純度の高いシリコンインゴット内への混入物の逆拡散を防ぐことができる。これについて、下記でより詳しく説明する。

【 0 0 2 7 】

次に、坩堝 5 4 内に、十分な量の低品位シリコン原料、ひいてはシリコン溶融物 5 2 が存在するようになった後、シリコン溶融物 5 2 を事前調整する任意構成のプロセスまたは一連のプロセスを実行することができる。このような事前調整ステップは、低品位シリコンに由来する不純物を抽出する一つのステップ、または複数のステップの組み合わせを含むことができる。

【 0 0 2 8 】

シリコン溶融物を事前調整する各種のステップは、気泡核形成ステップ 9 0、超音波エネルギー攪拌ステップ 9 2、または、これらのステップもしくは溶融物への電磁エネルギーの移動を含む、省略記号 9 4 で示したような更に他のステップの組み合わせを含むことができる。また、矢印 9 6 で示唆したように、このようなステップは省略されてもよい。ステップ 9 8 に更に示すように、このような事前調整は、シリコン溶融物 5 2 に各種の添加剤を加えるステップを含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

次に、本開示のプロセスは、ステップ 1 0 0 において、シリコン溶融物 5 2 の方向性固化を開始させて、シリコンインゴットの形成を惹起することを含む。溶融物の方向性固化によりシリコンインゴットが形成されるときに、液体から固体へのシリコンの相転移が生じる。この相転移により、ステップ 1 0 2 に示すように、坩堝 5 4 内でシリコン容積が膨張し、現時点で混在している溶融シリコンと固化シリコンのレベルが上昇する。坩堝内のシリコンのレベルが上昇し続けているときに、溶融シリコンの分離が行われる。この分離は、下記に詳細に提示および説明するように、坩堝 5 2 の一つ以上の実施形態の物理的特性によって引き起こされるものである。

【 0 0 3 0 】

ステップ 1 0 4 に示すように、結晶シリコンから溶融シリコンが分離することで、坩堝 5 2 内に残留するシリコンは、シリコン溶融物の生成元であるシリコン原料よりも純度が高くなる。シリコン溶融物の抽出に伴い、より高濃度の不純物が一緒に取り出される。その結果、基本的に、シリコン溶融物 5 2 からシリコンインゴット内に不純物が逆拡散する可能性が排除、または実質的に抑制される。

【 0 0 3 1 】

不純物の逆拡散の可能性が抑制されるため、ステップ 1 0 6 が生じ得る。ステップ 1 0 6 において、インゴット形成プロセス 8 0 は、より急速な冷却プロセスの中でシリコンインゴットに生じる結晶化応力を抑制する。より緩慢な冷却プロセスにおいて不純物が逆拡散する恐れが少なくなるため、結晶化したシリコンの冷却速度を制御して、結晶化応力を緩和することができる。結果的に得られるシリコンインゴットにおける結晶化応力の抑制は、ステップ 1 0 8 に示すように、より純度の高いシリコンインゴットの作製に更に貢献する。

【 0 0 3 2 】

図 5 および図 6 に、プロセスフロー 8 0 のステップ 1 0 2 の態様をさらに詳細に示す。図において、固体または結晶化した形でのシリコンの体積の膨張は、徐々に不純物が蓄積されるシリコン溶融物を円滑に除去できるようにする。図 5 に、シリコン溶融物の除去経路を提供する坩堝 1 1 2 を含む、処理状態 1 1 0 を示す。坩堝 1 1 2 は、処理容積 1 1 4 内に、シリコンインゴット部分 1 1 6 とシリコン溶融物 1 1 8 の両方を含む。界面 1 2 0

10

20

30

40

50

が、シリコン溶融物 1 1 8 からシリコンインゴット部分 1 1 6 を分離している。坩堝 1 1 2 は、シリコン溶融物流入容積 1 2 4 から処理容積 1 1 4 を分離する中間壁 1 2 2 を更に含む。

【 0 0 3 3 】

図 6 に、シリコンインゴット形成プロセス 8 0 の状態 1 3 0 における、界面 1 2 0 の漸進的上昇を示す。このように、固化シリコン 1 1 6 の体積が膨張すると、界面 1 2 0 高さの上昇と、シリコン溶融物 1 1 8 の混入物の増加の両方が引き起こされる。その影響により、シリコン溶融物は、より低い中間壁 1 2 2 の高さ以上に持ち上げられる。すなわち、高さの低い中間壁 1 2 2 は、シリコン溶融物 1 1 8 を除去する経路 1 3 2 を構成する。下記に示すように、経路 1 3 2 は、多数の方式で形成することができる。ただし、図 5 および図 6 の実施形態に提示するのは、坩堝 1 1 2 のインゴットを形成する処理容積 1 1 4 からシリコン溶融物 1 1 8 を除去する、望ましく、かつ驚くほど簡単な方法の一つである。

【 0 0 3 4 】

ここで開示するプロセスでシリコン溶融物 1 1 8 をどのように事前調整できるのかをより明瞭に示すため、図 7 および図 8 に、方向性シリコン固化の早い段階での不純物の抽出を促進することを目的とした、気泡核形成、ならびに気泡核形成および超音波エネルギー攪拌の組み合わせの利用状況についてそれぞれ示す。したがって、図 7 を参照して説明すると、処理状態 1 4 0 において、シリコン溶融物 1 1 8 内にガス管 1 4 2 を挿入することができる。シリコン溶融物 1 1 8 は、酸素、窒素、水素、水蒸気、二酸化炭素などの気体、もしくは HCl などの塩素含有気体、またはこれらの気体と他の気体を組み合わせたものを、ガス管を介して受け取ることができる。前述の気体は、シリコン溶融物 1 1 8 内に溶解している不純物と反応して、溶融物から蒸発する揮発性化合物を生成する。その結果、シリコンインゴット形成プロセス 8 0 の後の方向性固化ステップ 1 0 0 において、より純粋なシリコンインゴット部分 1 1 6 (図 5) を得ることができる。

【 0 0 3 5 】

図 8 は、状態 1 5 0 に、シリコン溶融物 1 1 8 の事前調整ステップ 9 2 の一実施形態を示した図である。この実施形態では、ガス管 1 4 2 に超音波エネルギー源 1 5 2 を接続することができる。すなわち、ガス管 1 4 2 は、核形成した気泡 1 4 4 を搬送する管路として機能するだけでなく、超音波エネルギー源 1 5 2 からシリコン溶融物 1 1 8 内にエネルギーを送る超音波エネルギー路としても機能することができる。ここでも、シリコン溶融物 1 1 8 の事前調整は、低品位シリコンに由来する不純物を抽出することによって、結果的により純粋なシリコン溶融物部分 1 1 6 を得ることを促進する。

【 0 0 3 6 】

図 9 ~ 1 1 は、不純物で汚染されたシリコン溶融物を除去する経路の概念を拡張したものである。特に、図 9 に、坩堝 5 4 のような坩堝と組み合わせられて存在し得る、シリコンインゴット部分 1 1 6、シリコン溶融物 1 1 8、およびその界面 1 2 0 を示す。既に説明したように、シリコンインゴット部分 1 1 6 の成長に伴い、シリコン溶融物 1 1 8 内で不純物が濃縮される。図 9 の実施形態に、不純物で汚染されたシリコン溶融物 1 8 8 を除去する一つの経路を提示する。

【 0 0 3 7 】

図 9 ~ 1 1 に示す処理段階 1 3 0 では、多孔質フェルト装置 1 3 2 が、シリコン溶融物 1 1 8 よりもかなり高い溶融温度を呈する物質を提供する。シリコン溶融物 1 1 8 内に多孔質フェルト装置 1 3 2 を下降させると、シリコン溶融物 1 1 8 の吸収が行われる。したがって、図 1 0 は、処理段階 1 3 4 において、多孔質フェルト装置 1 3 2 が、シリコン溶融物 1 1 8 のすべてではないが、かなりの部分を吸収したため、不純物で汚染されたシリコン溶融物 1 1 8 を坩堝 5 4 から除去できることを示している。図 1 1 は、処理段階 1 3 6 において、不純物で汚染されたシリコン溶融物 1 1 8 と共に、多孔質フェルト装置 1 3 2 を坩堝 5 4 から取り出すところを示している。

【 0 0 3 8 】

図 1 2 および図 1 3 に、シリコン溶融物 1 1 8 を除去する経路が、移動可能なフローバ

10

20

30

40

50

ルブ装置を含む、本開示の更なる実施形態を示す。特に、図 1 2 は、二部式フローバルブアセンブリ 1 4 4 を有する、坩堝 1 4 2 の実施形態に関わる処理状態 1 4 0 を示している。フローバルブアセンブリ 1 4 4 は、坩堝の外側開口 1 4 8 と、中間壁 1 5 2 の内側開口 1 5 0 とに貫通するバルブ軸 1 4 6 を含む。外側開口 1 4 8 および内側開口 1 5 0 の両方に挿入された場合、バルブ軸 1 4 6 は、シリコン溶融物 1 1 8 の流入容積 1 5 4 を空の状態に維持する。

【 0 0 3 9 】

シリコンインゴット部分 1 1 6 が形成されると、シリコン溶融物 1 1 8 は、坩堝の処理容積 1 4 2 内で、界面 1 2 0 および内側開口 1 5 0 の両方より上まで発達する。シリコンインゴット部分が、ほぼ内側開口 1 5 0 の高さに達したら、内側開口 1 5 0 からバルブ軸 1 4 6 を抜くことができる。

10

【 0 0 4 0 】

図 1 3 は、処理状態 1 6 0 において、内側開口 1 5 0 からバルブ軸 1 4 6 を抜いて、外側開口 1 4 8 内にバルブ軸 1 4 6 を保持した状態で、流入容積 1 5 4 内にシリコン溶融物 1 1 8 が流入する経路を示している。内側開口 1 5 0 の経路を通して流入容積 1 5 4 内に至るシリコン溶融物 1 1 8 の流れは、不純物が混入したシリコン溶融物 1 1 8 を処理容積 1 4 2 から除去することによって、際立った度合いで、後の処理ステップにおける混入物の逆拡散を防止する。

【 0 0 4 1 】

ここで、前述の図に示したような経路を提供する一つ以上の坩堝については、各種の実施形態が存在し得る。したがって、前述した坩堝の他に、図 1 4 および図 1 5 に、本開示の目的を達成するのに適した坩堝装置 1 7 0 の更に他の実施形態を示す。特に、坩堝装置 1 7 0 は、低品位シリコン原料を受け取り、その原料からシリコンインゴット部分を形成する処理容積 1 7 2 を含むことができる。内壁 1 7 4 は、処理容積 1 7 2 を囲繞することができる。流入容積 1 7 6 は、内壁 1 7 4 を取り囲み、外壁 1 7 8 が流入容積 1 7 6 を取り囲んでいる。

20

【 0 0 4 2 】

図 1 5 に、前述したようにバルブ軸 1 4 6 を備えるフローバルブアセンブリ 1 4 4 を含む坩堝装置 1 7 0 を更に示す。このバルブ軸 1 4 6 は、外壁 1 7 8 の流入容積の外側開口 1 8 0 と処理容積 1 7 2 の内側開口 1 8 2 とに貫通して挿入される。フローバルブアセンブリ 1 4 4 の動作は、前述したとおりであるが、流入容積 1 7 6 が内壁 1 7 4 を囲繞しているため、バルブ軸 1 4 6 を抜くことによって、シリコン溶融物 1 1 8 が内壁 1 7 4 を取り囲む点が異なっている。

30

【 0 0 4 3 】

要約すると、開示した要旨は、シリコンインゴットを形成する方法およびシステムを提供し、この方法およびシステムは、坩堝装置内で低品位シリコン原料から溶融シリコンを形成し、溶融シリコンの方向性固化を行って、坩堝装置内でシリコンインゴットを作製することを含む。方向性固化により、概して固化したシリコン分量と、概して溶融したシリコン分量とが形成される。本方法およびシステムは、概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を坩堝装置から除去する一方で、概して固化したシリコン分量を坩堝装置内に保持することを含む。概して固化したシリコン分量の方向性固化を制御することで、低品位シリコン原料よりも概して質の高いシリコンを有するシリコンインゴットが形成される。このような制御は、概して固化したシリコン分量の方向性固化の期間を延長して、シリコンインゴットの結晶化によって生じる材料の応力を低減することを含む。

40

【 0 0 4 4 】

本方法およびシステムは、溶融シリコンを事前調整して、低品位シリコンに由来する不純物を抽出することができ、前記事前調整は、溶融シリコンに気泡核形成を導入すること、溶融シリコンに超音波エネルギーまたは電磁エネルギーを送り込むこと、および溶融シリコンからの不純物の抽出を促進する添加剤を溶融シリコンに混入することなどによって行う。

50

【 0 0 4 5 】

本開示の各種実施形態は、概して溶融したシリコン分量を、坩堝装置に関連付けられた経路から流出させることで、概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部を坩堝装置から除去することを含む。前記経路の実施形態は、概して固化したシリコン分量と、概して溶融したシリコン分量とを収容する坩堝装置の第 1 容積を、坩堝装置の第 2 容積から分離する低背型の間壁を備えることができる。このような実施形態において、低背型の間壁は、方向性固化中の所定の時点における、概して固化したシリコン分量と、概して溶融したシリコン分量との間の所定の界面レベルの高さに近い高さを有する。低背型の間壁により、概して溶融したシリコン分量の少なくとも一部が、坩堝装置の第 1 容積から坩堝装置の第 2 容積内に流入することで、概して溶融したシリコン分量の一部を、概して固化したシリコン分量から分離することができる。

10

【 0 0 4 6 】

他の実施形態では、概して溶融したシリコン分量の一部が、第 1 容積を圍繞する第 2 容積内に流入する。他の経路は、概して溶融したシリコン分量を吸収するフェルト装置を含むことができ、このフェルト装置は、概して溶融したシリコン分量内に沈めることができる。溶融シリコンは、フェルト装置に吸収され、そのフェルト装置と共に、概して溶融状態のシリコンの吸収分が取り出される。経路は、排出路およびプラグ装置を含み、前記プラグ装置は、概して溶融したシリコン分量が前記排出路を通る流れを制御するように対応付けられる。また、概して溶融したシリコン分量の坩堝装置からの流出を制御する前記プラグ装置を制御可能に配設するステップが更に含まれる。本方法は、概して固化したシリコン分量から、概して溶融したシリコン分量を分離する。

20

【 0 0 4 7 】

本開示の更に他の実施形態は、坩堝装置の第 2 容積から坩堝装置の第 1 容積を分離する排出路を提供する。プラグ装置は、概して溶融したシリコン分量の前記排出路からの流れを制御することに関わる。本プロセスでは、更に、第 1 容積から第 2 容積への溶融シリコンの流れを制御するプラグ装置を制御可能に配置して、シリコンから溶融シリコンを分離する。前記第 2 容積は、第 1 容積を取り囲むことができる。

【 0 0 4 8 】

本開示の要旨を利用した結果、改良型の金属グレードシリコン (UMG) などの低品位半導体材料の特性が改善される。このような改善により、たとえば、太陽光発電およびその関連用途に利用し得る太陽電池の製造に、UMGシリコンを利用できるようになる。また、本開示の方法およびシステムは、特に、UMGまたは電子グレード以外の半導体材料を用いた半導体太陽電池の製造に貢献する。本開示は、これまで利用可能であったものよりも多数の太陽電池をより多数の製造設備で製造できるようにする。

30

【 0 0 4 9 】

したがって、本明細書に記載したプロセスおよびシステムの特徴および機能により、純度の低いシリコン原料からより高純度のシリコンインゴットが形成される。本明細書において、本開示の教示が組み込まれた各種の実施形態を詳細に提示および説明したが、当業者であれば、本教示を組み込める多くの他の異なる実施形態を容易に勘案できるであろう。したがって、好ましい実施形態の前述の説明は、当業者が、特許請求の要旨を実現または利用できるようにするためのものである。当業者にとっては、これらの実施形態に対する各種の変更は明らかであり、また、本明細書に規定した全般的原理は、革新的な能力を用いなくとも、他の実施形態に適用することができる。このように、特許請求の要旨は、本明細書に提示した実施形態に限定されることを意図したものではなく、本明細書に開示した原理および新規な特徴に整合する最も広い範囲で理解されるべきである。

40

【 符号の説明 】

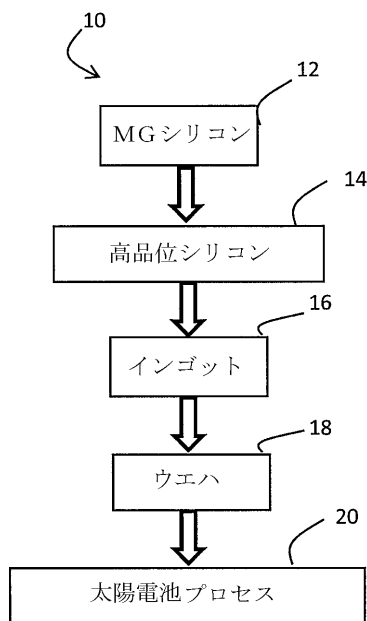
【 0 0 5 0 】

50 処理環境、52, 118 シリコン溶融物、54, 112, 142 坩堝、58 加熱区域、60 分離チャンバ、62 水冷システム、64 カメラ、66 高さ、68 降下機構、70 半径、72 下部フレーム、110, 140 処理状態、114,

50

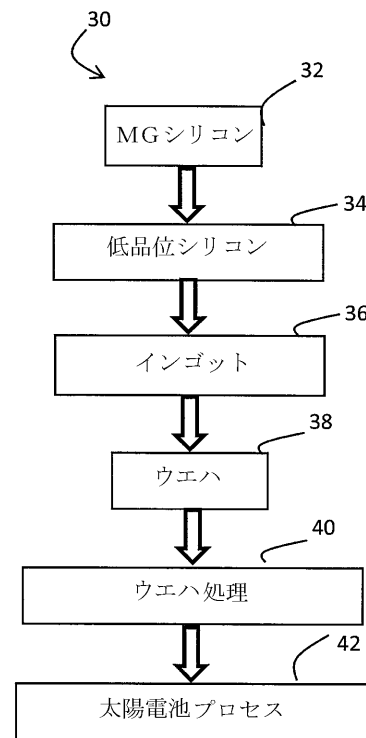
172 処理容積、116 シリコンインゴット、120 界面、122, 152 中間壁、124, 154, 176 流入容積、130 処理段階、132 経路、多孔質フェルト装置、142 ガス管、144 フローバルブアセンブリ、146 バルブ軸、148, 180 外側開口、150, 182 内側開口、152 超音波エネルギー源、170 坩堝装置、174 内壁、178 外壁。

【図1】

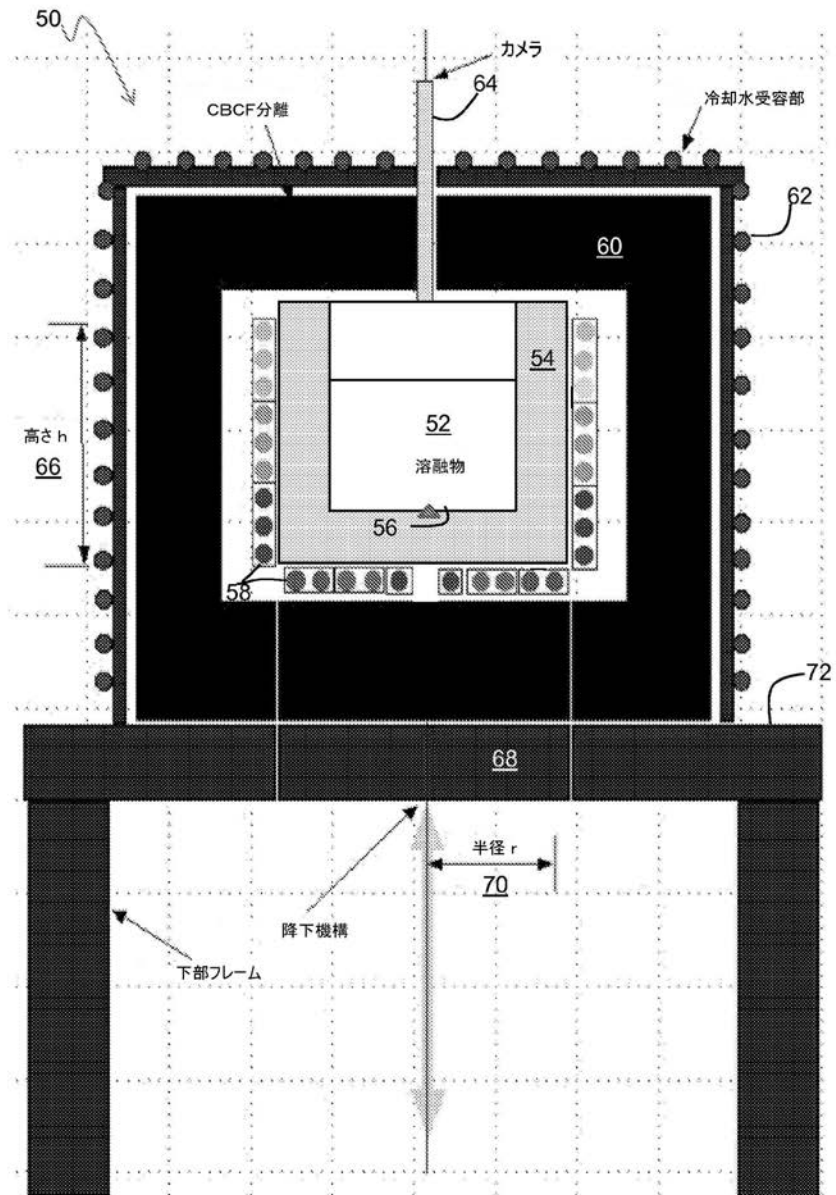


(従来技術)

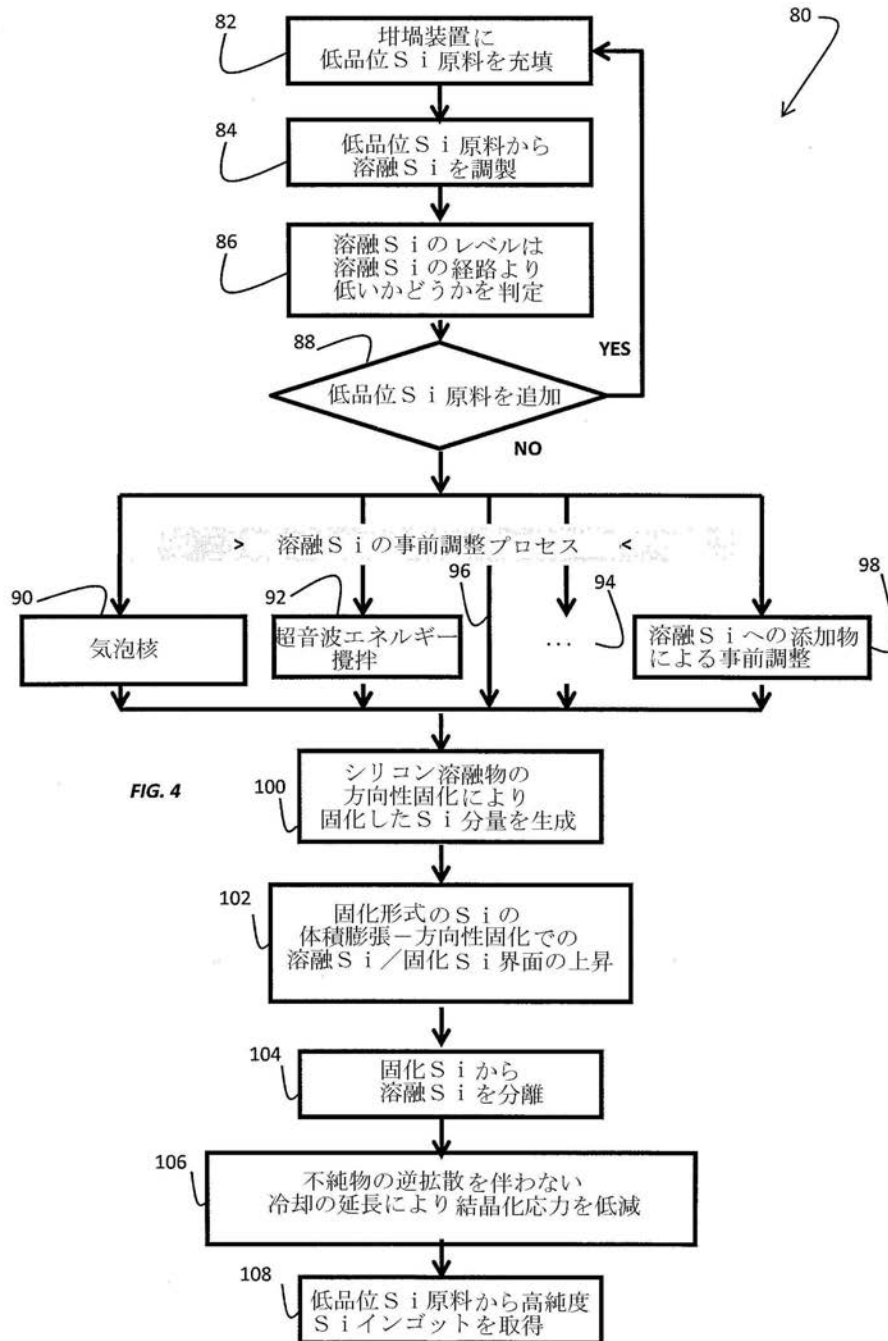
【図2】



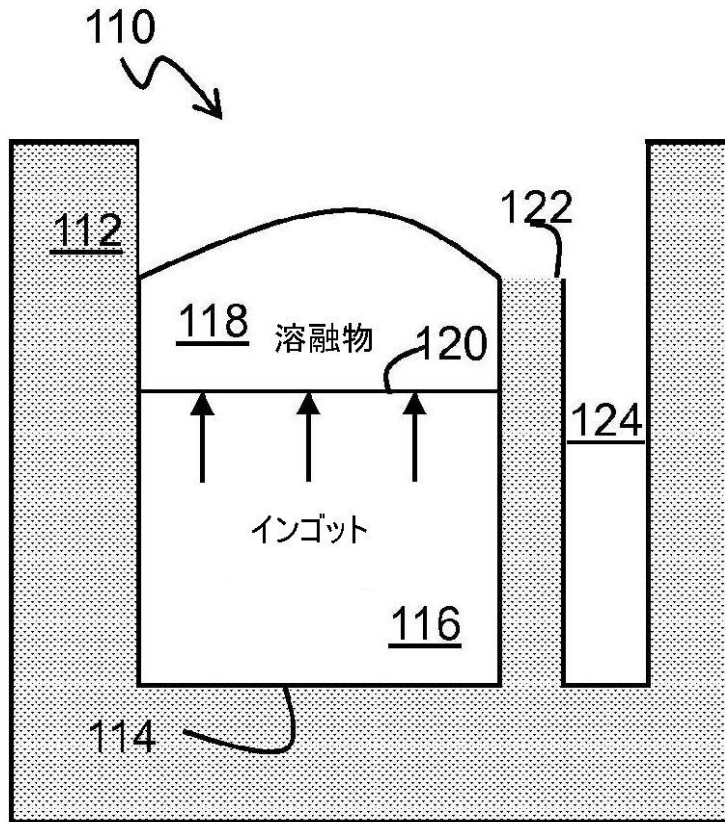
【図 3】



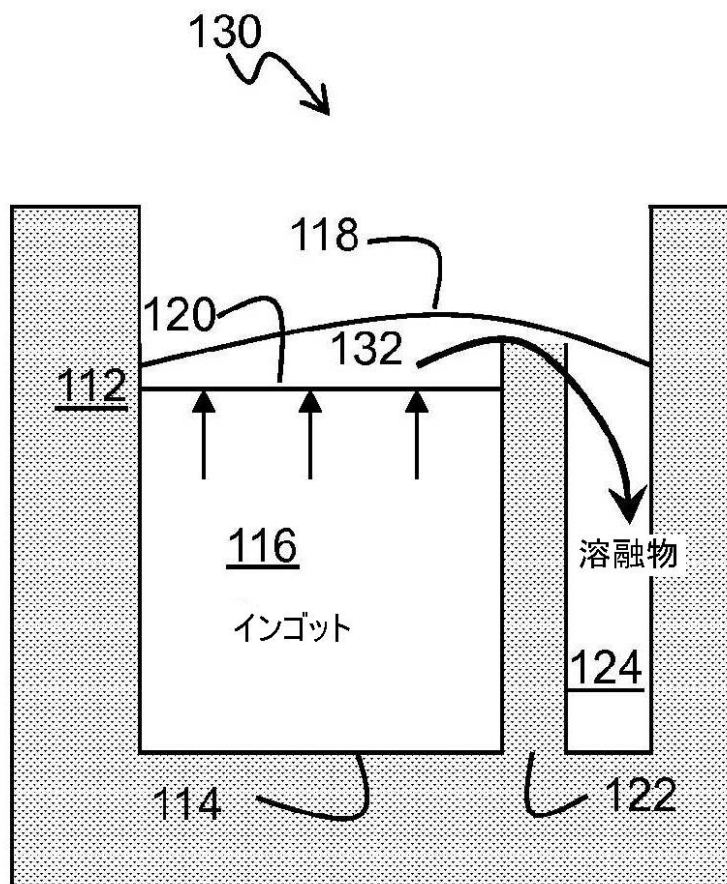
【図 4】



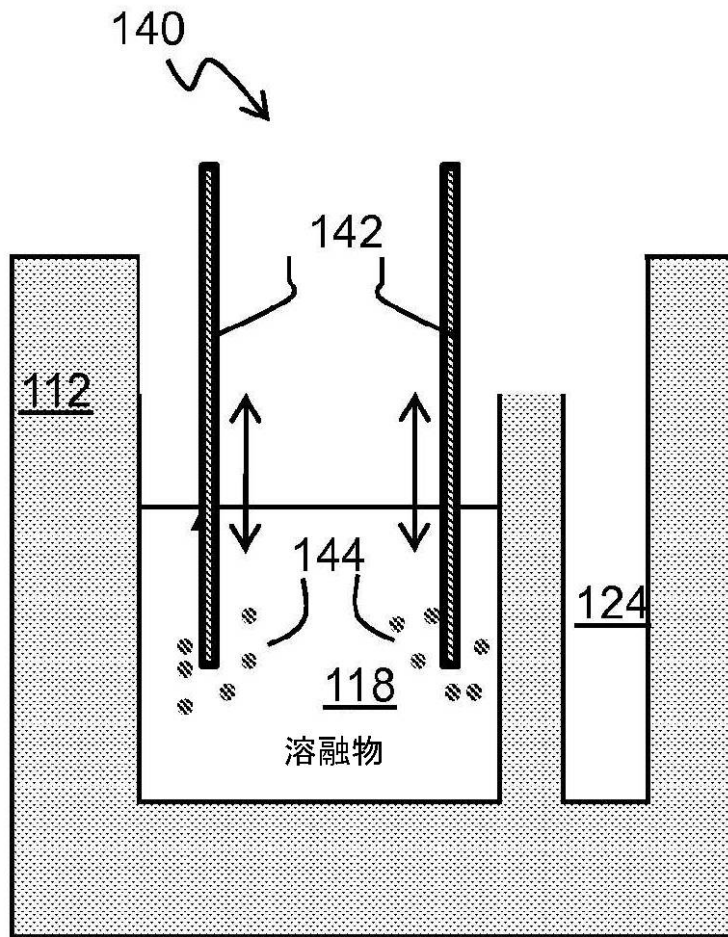
【図 5】



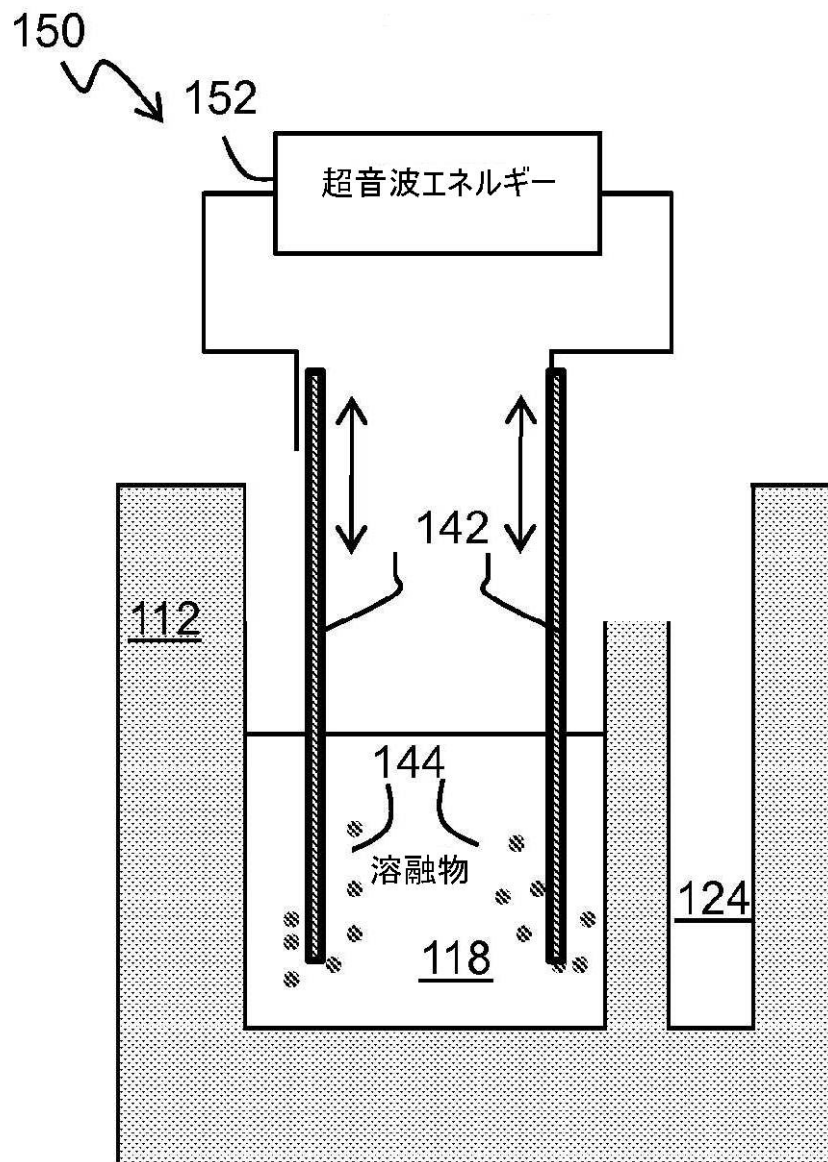
【図 6】



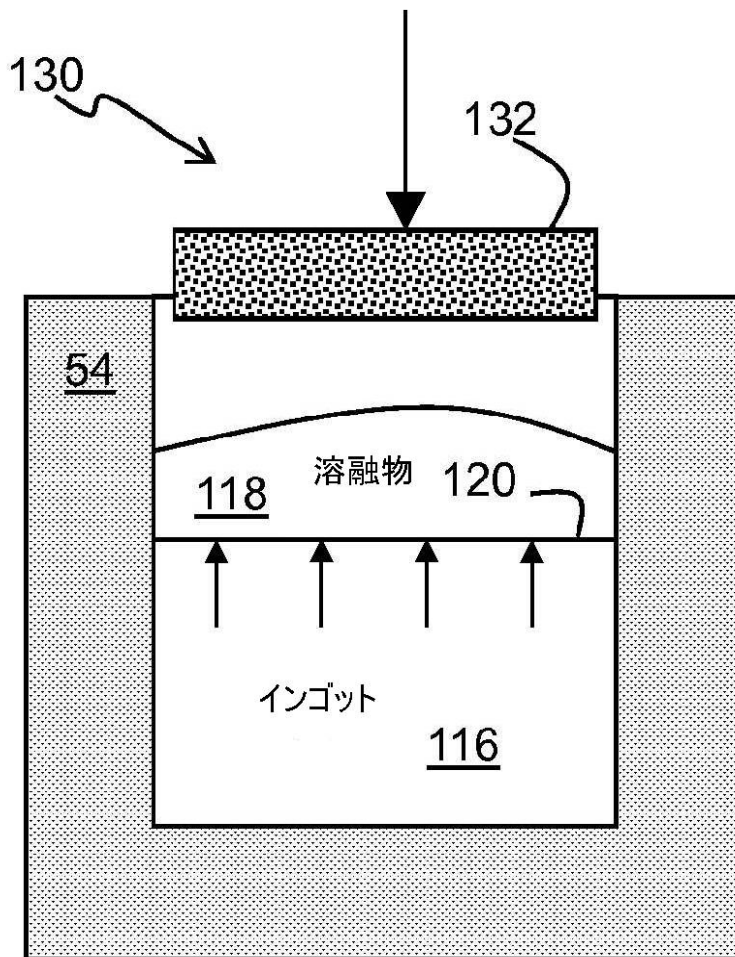
【図 7】



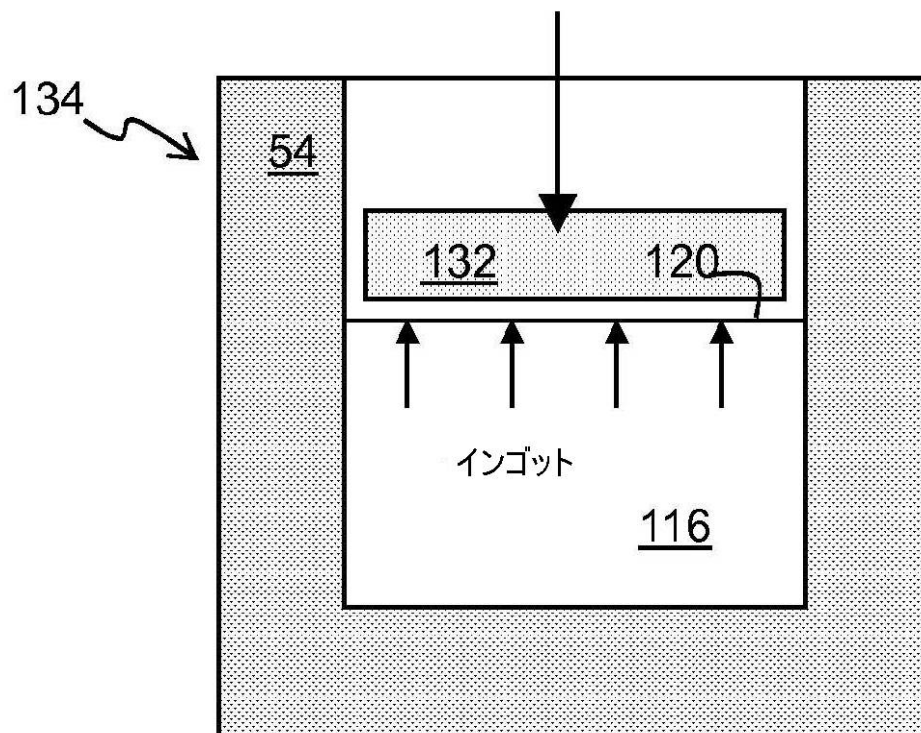
【図 8】



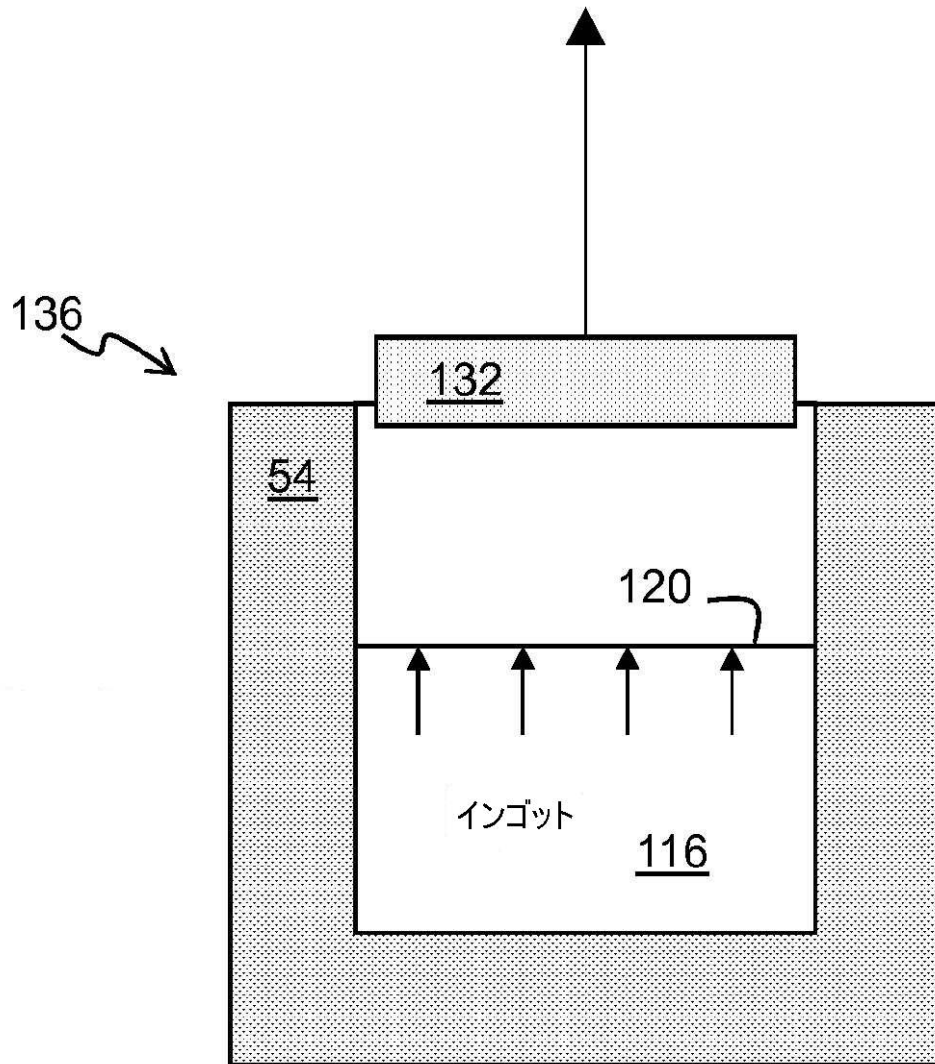
【図 9】



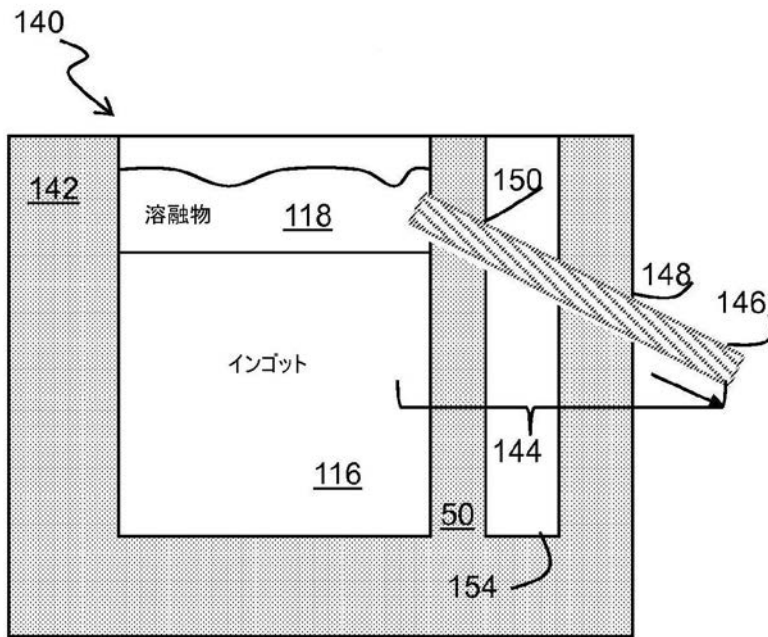
【図 10】



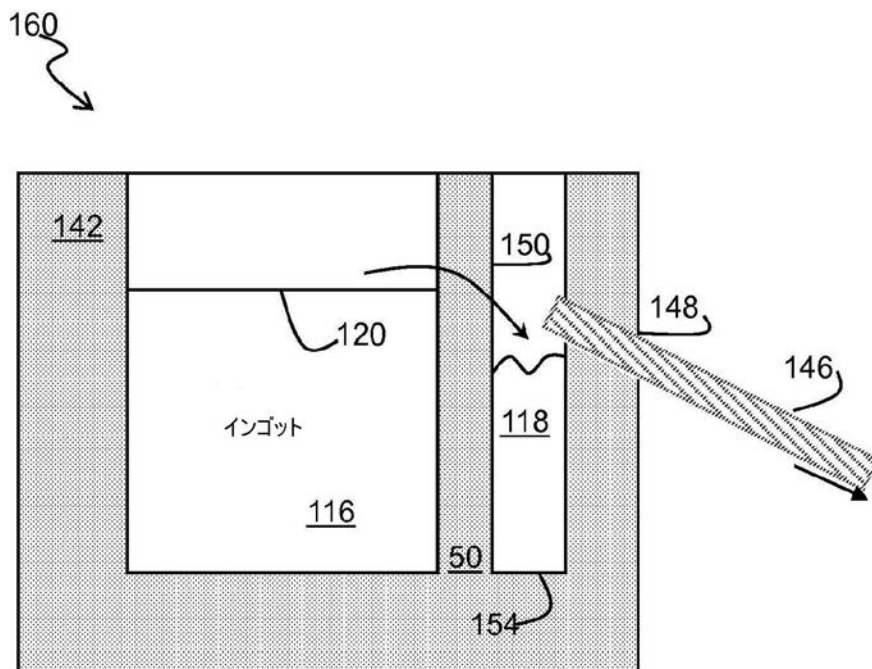
【図 11】



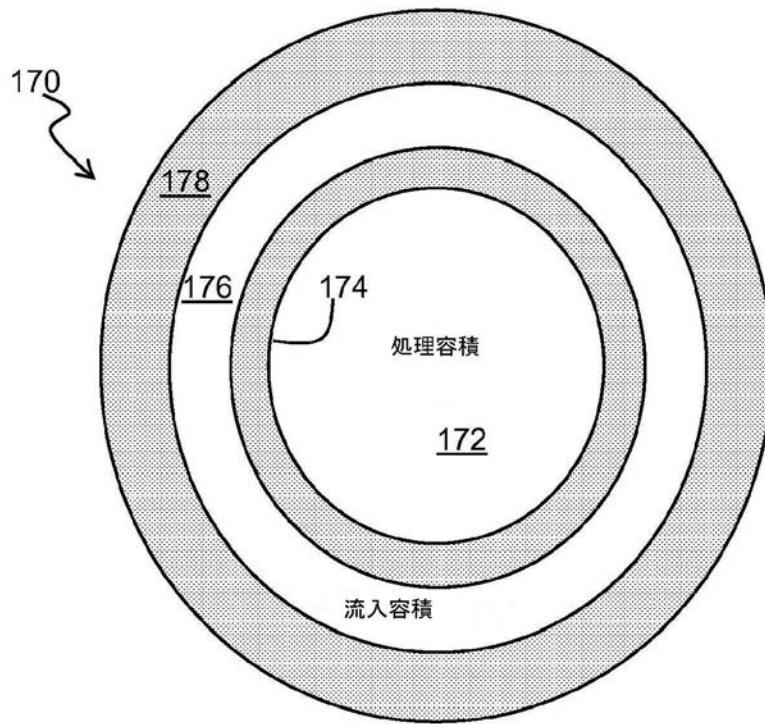
【図 1 2】



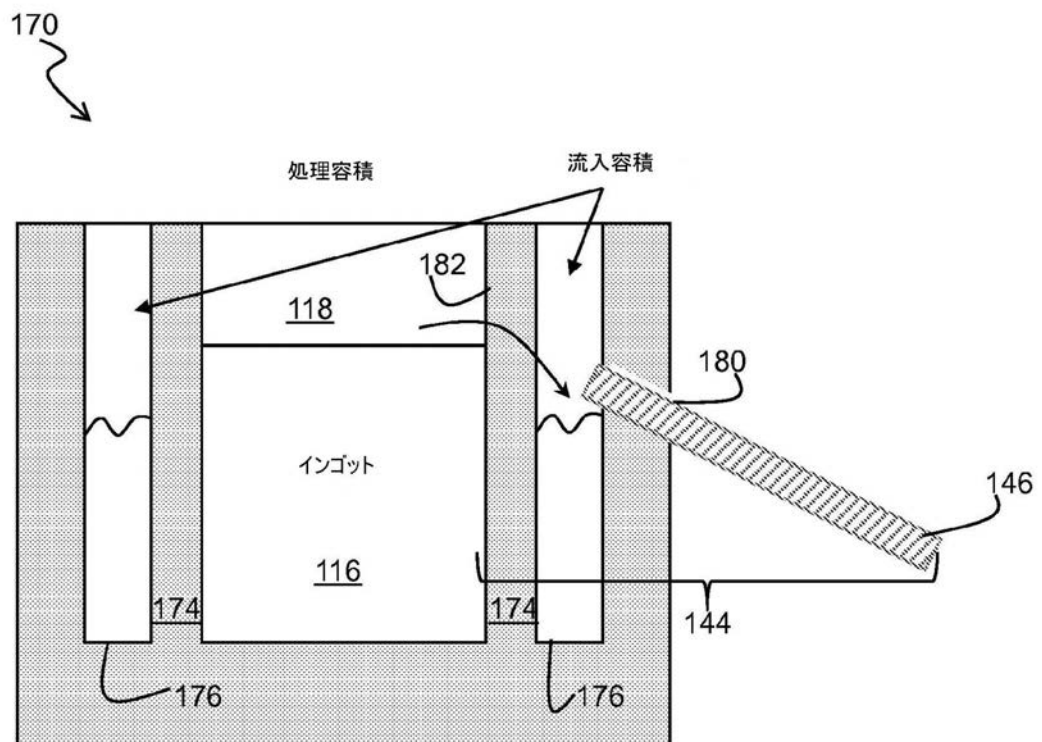
【図 1 3】



【図 14】



【図 15】



フロントページの続き

- (72)発明者 キルシュト フリッツ
ドイツ ベルリン ヴェルニッツァー シュトラーセ 36
- (72)発明者 ホイヤー マティアス
ドイツ ベルリン フレーミングシュトラーセ 36
- (72)発明者 アプロシモヴァ ヴェラ
ドイツ ベルリン バーレンドルフアー シュトラーセ 13
- (72)発明者 リンケ ディーター
ドイツ ベルリン アルト - シュメックヴィッツ 5
- (72)発明者 ラコトニアナ ジーン パトリス
ドイツ ベルリン リヒターシュトラーセ 09
- (72)発明者 ウナジェラ カメル
アメリカ合衆国 カリフォルニア ベルモント ミラマー テラス 837

審査官 浅野 裕之

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2006/0048698 (US, A1)
特開2007-063048 (JP, A)
特開2004-161575 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 ~ 33/039