

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2014 (25.09.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/147262 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C30B 11/00 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01)
C30B 28/06 (2006.01) C30B 33/06 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/055878

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2014 (24.03.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 102 983.3 22. März 2013 (22.03.2013) DE
10 2013 107 189.9 8. Juli 2013 (08.07.2013) DE
10 2014 101 222.4
31. Januar 2014 (31.01.2014) DE
PCT/EP2014/055453 18. März 2014 (18.03.2014) EP

(71) Anmelder: SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstraße 10, 55122 Mainz (DE).

(72) Erfinder: MÜLLER, Matthias; Über den Teufelslöchern 13, 07749 Jena (DE). VOITSCH, Andreas; Johann-Friedrich-Straße 25, 07745 Jena (DE). JOCKEL, Dietmar; Posewitz 8, 07774 Camburg (DE). KUDLA, Christian; Johannisstr. 17, 07743 Jena (DE). SAHR, Uwe; Hermann-Löns-Str. 45, 90411 Nürnberg (DE). LEMKE,

Christian; Am Rähmen 21, 07743 Jena (DE). SEIDL, Albrecht; Nelkenweg 2, 63843 Niedernberg (DE). BIRKMANN, Bernhard; Auenstrasse 8, 63755 Alzenau (DE). SAUERBREY, Ute; Closweitzer Str. 10, 07743 Jena (DE).

(74) Anwalt: 2K PATENTANWÄLTE BLASBERG KEWITZ & REICHEL PARTNERSCHAFT; Schumannstraße 27, 60325 Frankfurt am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: BLANK MADE OF SILICON, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : ROHLING AUS SILIZIUM, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG SOWIE VERWENDUNG DESSELBEN

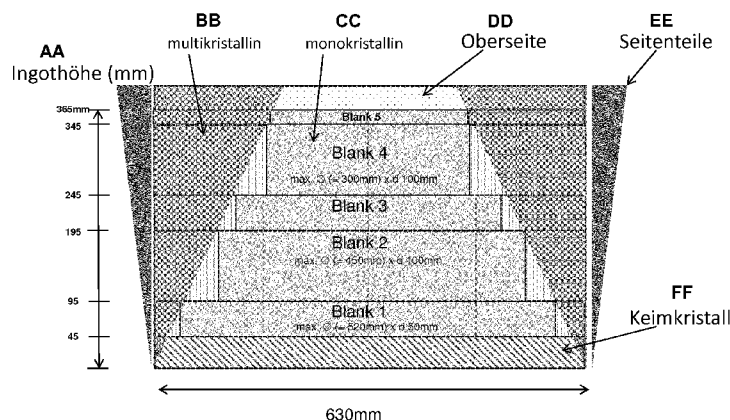


Fig. 1

AA ingot height
BB multicrystalline
CC monocrystalline
DD upper side
EE lateral parts
FF seed crystal

(57) Abstract: The invention relates to the use of quasi-monocrystalline silicon, which is preferably produced according to the method of directional solidification, for high ohmic optical components for use in the infrared spectral region or for high ohmic functional components in installations for semiconductor processing, in particular for showerheads. The blanks have a concentration of individual dislocations in the range of 10^2 to 10^6 cm⁻² in both a dislocation cluster and in small-angular grain-boundary volumes, and a specific resistance of greater than 5 Ωcm, may contain foreign grains, twin grain boundaries or clusters of dislocations of small-angular grain boundaries, and can thus be produced more cheaply and efficiently than blanks made of monocrystalline silicon according to the Czochralski or float zone methods.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von quasimonokristallinem Silizium, welches bevorzugt nach dem Verfahren der gerichteten Erstarrung hergestellt

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2014/147262 A1



RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

wird, für hochohmige optische Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich oder für hochohmige Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung, insbesondere für Showerheads. Die Blanks weisen erfindungsgemäß eine Konzentration von Einzelversetzungen im Bereich von 10^2 bis 10^6 cm^{-2} in einem sowohl versetzungscluster- als auch kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen und einen spezifischen Widerstand von größer als $5 \Omega\text{cm}$ auf, können Fremdkörner, Zwillingskorngrenzen oder Cluster an Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten und sind somit kostengünstiger und effizienter herstellbar als Blanks aus monokristallinem Silizium nach den Czochralski oder Float Zone Verfahren.

Rohling aus Silizium, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung desselben

5

Die vorliegende Anmeldung beansprucht die Prioritäten der folgenden Patentanmeldungen, deren gesamter Inhalt hiermit im Wege der Bezugnahme mit aufgenommen sei: Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2013 102 983.3, „Rohling aus Silizium, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung desselben“, angemeldet am 22.03.2013; Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2013 107 189.9, „Rohling aus Silizium, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung desselben“, angemeldet am 08.07.2013; Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2014 101 222.4 „Verfahren zur Herstellung eines Silizium-Ingots sowie einer Keimschicht hierfür“, angemeldet am 31.01.2014; Internationale Patentanmeldung Nr. PCT/EP2014/055453 „Rohling aus Silizium, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung desselben“, angemeldet am 18.03.2014.

15

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft allgemein einen Rohling (Blank) aus quasi-monokristallinem Silizium, wie nachfolgend definiert, sowie dessen Herstellung und Verwendung, und betrifft insbesondere die Verwendung von quasimonokristallinem Silizium, welches bevorzugt nach dem Verfahren der gerichteten Erstarrung hergestellt wird, für optische Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich, insbesondere im Bereich 1,4 μm bis 10 μm , bevorzugter im Bereich 1,4 μm bis 8 μm , und für Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung wie zum Beispiel für Showerheads in z.B. Ätzanlagen, Reinigungsanlagen oder Beschichtungsanlagen.

25

Stand der Technik

Monokristalline hochohmige optische Bauteile aus Silizium und monokristalline hochohmige Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung aus Silizium werden derzeit ausnahmslos aus Ingots gewonnen, die nach dem Czochralski (CZ)-Verfahren oder dem Float Zone (FZ)-Verfahren hergestellt werden. Hochohmig bezeichnet hier den Bereich des spezifischen Widerstandes von größer als 5 Ωcm , und der verwendete Gutbereich dieser Ingots ist zylindrisch. Der Durchmesser entspricht dem von Ingots, welche zur Herstellung von Halbleiterwafern dienen, welche zur Herstellung integrierter Schaltkreise Verwendung finden. Die Durchmesser solcher Ingots sind durch die Limitierungen des CZ-Verfahrens bzw. FZ-Verfahrens typischerweise auf 150 mm, 200 mm, 300 mm oder 450 mm begrenzt. Im Maximum sind mit dem CZ-Verfahren bisher Durchmesser bis 550 mm erreicht.

35

40

Die gleichen geometrischen Limitierungen gelten auch für die Herstellung hochohmiger monokristalliner Showerheads, wie sie z.B. in Plasmaätzenanlagen, Plasmareinigungsanlagen oder Beschichtungsanlagen verwendet werden.

- Halbzeuge (auch Blanks oder Vorformen genannt) für monokristalline optische Bauteile oder für monokristalline Silizium-Funktionsbauteile in Anlagen zur Prozessierung von Halbleitern werden wegen dieser Limitierung stets nur so spezifiziert, dass sie aus den zylindrischen Silizium-Ingots herausgeschnitten werden können, aus denen standardmäßig auch Silizium-
- 5 Halbleiterwafer hergestellt werden. Das Herausschneiden erfolgt dabei in radialer Richtung, wodurch runde Scheiben entstehen, deren Stirnflächen kristallografisch der Aufwuchsrichtung des Kristalls (typisch (100) oder (111)) entsprechen. Der maximal mögliche Halbzeugdurchmesser entspricht dabei dem Ingotdurchmesser. Es können jedoch auch Halbzeuge für optische Elemente in Längsrichtung aus dem Ingot herausgeschnitten werden.
- 10 Dabei ist die Länge durch die Ingotlänge und die Breite sowie die Dicke durch den Ingotdurchmesser begrenzt. Die Hauptmenge aller Ingots werden in (100)-Richtung gezüchtet. Die Einschränkung auf die Herstellungsverfahren CZ bzw. FZ limitiert daher besonders die Länge mal Breite von (100)-orientierten Halbzeugen.
- 15 Da die Herstellung von CZ-Ingots größer 320mm Rohdurchmesser extrem teuer und kaum verfügbar ist, wird dieses Material für solche Funktionsbauteile nur in Ausnahmefällen eingesetzt. Oft wird notgedrungen auf preiswertes multikristallines Material zurückgegriffen, das allerdings Nachteile bei der Anwendung hat.
- 20 Die an Blanks für derartige optische Funktionsbauteile bzw. Bauteile gestellten Qualitätsanforderungen beinhalten bisher stets eine intrinsische Materialqualitätsanforderungen bzgl. Gehalt an metallischen Verunreinigungen, Stickstoff, Sauerstoff, an Kohlenstoff, den spezifischen elektrischen Widerstand und den Transmissionsgrad bei bestimmten Wellenlängen elektromagnetischer Strahlung. Je nach
- 25 Anwendungsfall wird noch eine Dotierungsart (p-leitend oder n-leitend), eine bestimmte kristallografische Orientierung in Verbindung mit dem Format (rund oder eckig) und eine bestimmte Reinheit (z.B. 7N) gefordert.
- Da am Markt neben CZ- bzw. FZ-Material kein anderes monokristallines Material entsprechender Dotierung erhältlich ist, wurde nie hinterfragt, ob die hohe Qualität des teuren CZ-Materials bzw. des noch teureren FZ-Materials für die Anwendung als monokristalline hochohmige optische Bauteile aus Silizium bzw. für hochohmige Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung aus Silizium wirklich zwingend notwendig ist.
- 30
- 35 Silizium als im infraroten Wellenlängenbereich transparentes Material wird bevorzugt im Wellenlängenbereich 1,4 bis 8µm eingesetzt, mit einem Hauptanwendungsgebiet im mittleren infraroten Wellenlängenbereich von 2 µm-5 µm. Das wesentlich teurere Germanium wird vor allem verwendet, wenn das Anwendungsgebiet bis 14 µm erweitert werden muss.
- 40 In der Patentschrift DE 11 2009 004 379 T5 (entsprechend der US 2001/0243162 A1) wird ein Lösungsweg beschrieben, der dem Ziel eines kostengünstigen Produktes für infrarotoptische Elemente, insbesondere solchen, die in Geräten zur Detektion der von Lebewesen ausgehenden Wärmestrahlung verwendet werden, entspricht. Diese Lösung nutzt hochreines polykristallines Material, welches direkt aus dem Siemens-Prozess stammt und
- 45 daher keine bestimmte Kristallorientierung aufweist. Auch erreicht es insbesondere im

SWIR (short wavelength IR) 1,4 μm – 3,3 μm aber auch dem MWIR (mid wavelength IR) 3,0 μm – 8 μm nicht die für monokristallines Material erreichbare hohe Transmission. Weiterhin ist es bezüglich seiner geometrischen Abmessungen auf die für polykristalline Stabdurchmesser typische Größe von ca. 200 mm limitiert.

5

In der US2012/0176668 wird ein infrarotoptisches System beschrieben, dass allerdings auf monokristallines Silizium zurückgreift, welches nach dem CZ-Verfahren, dem MCZ-Verfahren (CZ-Verfahren unter Nutzung eines Magnetfeldes) oder dem FZ-Verfahren hergestellt ist. Dieses Vorgehen überwindet den Nachteil des hohen Materialpreises des monokristallinen Siliziums und den der begrenzten geometrischen Abmaße für einsetzbare Halbzeuge zur Fertigung der Linsenelemente nicht.

10

Für in der Halbleiterindustrie zur Prozessierung von Halbleitern eingesetzte Bauteile, insbesondere Elektrodenplatten zur Verteilung von Gasen (auch als Showerheads oder Electrode Plates oder Gas Distribution Plate bezeichnet) in Plasmaätzenanlagen oder Platten zur Verteilung von Gasen in CVD-Anlagen (Chemical Vapour Deposition) verwendet, sind die Limitierungen vor allem geometrischer Natur. Elektrodenplatten müssen zum einen einen größeren Durchmesser haben als der prozessierte Wafer und zum anderen eine hohe radiale Homogenität des spezifischen Widerstandes aufweisen.

15

Die JP 2000-144457 beschreibt einen Weg, der es gestattet für das Trockenätzen eines Wafers mit max. 300 mm Durchmesser eine Elektrodenplatte eines um mindestens 20% größeren Durchmessers (gemäß konkreter Beschreibung in dieser Anmeldung: Durchmesser 365 mm x Dicke 11,2 mm) einzusetzen. Da zum damaligen Zeitpunkt noch keine CZ-Ingots größer 300 mm verfügbar waren, wurde ein multikristalliner Ingots verwendet. Da zum damaligen Zeitpunkt aber bereits bekannt war, dass die vielen Korngrenzen eines multikristallinen Ingots nachteilig sind, wurde dieser Nachteil abgemildert, indem gemäß dieser Erfindung die Scheibe zur Fertigung der Elektrodenplatte vertikal (d.h. in Wachstumsrichtung des Ingots) aus dem Ingots herausgeschnitten wurde.

20

Die Maximalgröße von Wafers ist derzeit 450 mm, wodurch während ihrer Prozessierung in Plasmaätzenanlagen oder CVD-Anlagen entsprechend größere Elektrodenplatten bzw. Gas Distribution Plates benötigt werden. Unabhängig vom Durchmesser des zu ätzenden Wafers, werden Elektrodenplatten verwendet, die sogar bis zum Doppelten so große Durchmesser aufweisen, wie der zu ätzende Wafer.

25

Die Abmilderung des negativen Einflusses der Korngrenzen (Partikelgenerierung) wird in der JP 2000-144457 jedoch damit erkaufte, dass infolge der Segregation beim Züchtungsprozess eine Änderung des spezifischen Widerstandes in Wachstumsrichtung des Ingots und damit quer über die Elektrodenplatte auftritt.

30

Die JP2007-158007 beschreibt die Variation des spezifischen Widerstandes selbst dann als nachteilig, wenn Electrode Plates aus CZ-Ingots gefertigt werden. Diese weisen verfahrensbedingt eine radiale Veränderung des spezifischen Widerstandes auf. Die JP 2007-158007 lehrt, dass die radiale Schwankung des spezifischen Widerstandes einer Electrode

35

Plate 5% nicht überschreiten darf. Gemäß der Ausführungsbeispiele (insbesondere Beispiel 4) wird diese Grenze nur dann nicht überschritten, wenn wie z.B. in Beispiel 4 von einem CZ-Ingots mit 380 mm Durchmesser ein Randbereich von 40 mm abgetragen wird. Die finale Elektrodenplatte weist somit einen Durchmesser von lediglich 300 mm auf.

5

Unter Berücksichtigung der JP 2000-144457 und der JP 2007-158007 ist die Herstellung von Showerheads für Trockenätzanlagen für die Prozessierung von 450 mm Wafern aus Ingots aus dem CZ-Verfahren, welches momentan nur Ingots bis max. 550 mm Durchmesser zulässt, ohne Überschreitung des Schwankungsbereiches für den spez. Widerstand von 5% nicht möglich.

10

Für die Photovoltaikindustrie wurde gemäß dem Stand der Technik ein Verfahren der gerichteten Erstarrung von Ingots entwickelt, um einheitlich (100)-orientierte Solarzellen ohne Korngrenzen und dadurch leistungsstärkere Solarzellen herstellen zu können (vgl. EP 2028292, WO 2007/084934, WO 2009/014957). Bei diesem Verfahren finden auf dem Tiegelboden angeordnete monokristalline Keime Verwendung, welche die gerichtete Erstarrung einleiten und führen sollen. Die Anmelder dieser Patente haben die beschriebenen Herstellungsverfahren und die Methoden der Materialevaluierung jedoch nicht für andere Anwendungsfälle weiterentwickelt, da sie diese Anwendungsfälle weder in Betracht gezogen noch für möglich gehalten haben. Exemplarisch belegen dies die Aussagen in [0002] der EP 2028292 oder [003] in WO 2007/084934 oder [002] in WO 2009/014957.

15

20

Bei diesen speziell für die Photovoltaikindustrie entwickelten Kristallisationsverfahren wird nach Abtrennen eines Randbereiches, welcher sich durch die standardisierte Tiegelgröße zwangsläufig ergibt, und dem Abtrennen eines Deckel- und Bodenbereiches der gesamte Ingots zu Solarwafern weiterverarbeitet.

25

In der Photovoltaikindustrie ist der elektrische Wirkungsgrad der verwendeten Solarzellen das wichtigste Qualitätskriterium für deren Einsatz. Es ist bekannt, dass mit monokristallinen Solarwafern, die nach dem CZ-Verfahren hergestellt werden, höhere Wirkungsgrade erzielt werden können als mit multikristallinen Solarwafern. Ursache hierfür sind insbesondere Rekombinationen von unter Sonneneinstrahlung erzeugten Ladungsträgern an der Vielzahl im Material vorhandener Korngrenzen.

30

35

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Die Erfindung hat das Ziel, ein quasimonokristallines Silizium-Kristallmaterial, wie nachfolgend definiert, für hochohmige optische Bauteile aus quasimonokristallinem Silizium für Anwendungen im infraroten Spektralbereich oder für hochohmige Funktionsbauteile aus quasimonokristallinem Silizium zur Verwendung in Anlagen zur Halbleiterprozessierung bereitzustellen, das wesentlich preiswerter als herkömmliches monokristallines Material, das aus dem CZ- bzw. FZ-Verfahren entstammt, herzustellen ist und das nur solche technischen Anforderungen an diese optischen Bauteile bzw. Funktionsbauteile wie z.B. Linsenblanks, Spiegel, Showerheads erfüllt, welche für den Anwendungsfall auch tatsächlich zwingend sind.

40

45

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren nach Anspruch 1, durch einen Blank (Rohling) nach Anspruch 14 sowie durch eine Verwendung nach Anspruch 24. Weitere vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der rückbezogenen Unteransprüche.

5

Der Begriff „quasimonokristallin“ taucht als Fachterminus in der Solarzellenfertigung etwa im Jahr 2010 erstmals auf. Dieser Begriff soll im Sinne der vorliegenden Anmeldung ein Silizium-Material bezeichnen, welches in einem Schmelztiegel oder dergleichen gerichtet erstarrt wird, wobei der Boden des Schmelztiegels mit einer einstückig oder mehrstückig ausgebildeten monokristallinen oder quasi-monokristallinen Keimschicht, die insbesondere aus einem CZ- oder FZ-Verfahren stammt, ausgelegt wird, die Keimschicht angeschmolzen werden und diese während des Kristallwachstums bzw. der gerichteten Erstarrung der Silizium-Schmelze ihre kristallographische Orientierung auf frisch kristallisiertes Material über der Keimschicht überträgt. Die Keimplatte(n) der Keimschicht kann (können) auch aus Silizium-Material hergestellt sein, dass bereits einem Prozess entstammt, wie er im vorangegangenen Satz dargestellt ist und damit bereits aus quasimonokristallinem Material bestehen. Während quasimonokristallines Silizium-Material für die Solarzellenfertigung auch noch multikristalline Volumenanteile enthalten darf, besteht quasimonokristallines Silizium-Material im Sinne der vorliegenden Erfindung aus einem einzigen Korn, das jedoch Versetzungscluster und Kleinwinkelkorngrenzen mit einem gewissen Anteil enthalten darf, wobei das Korn sowohl darin enthaltene Zwillinge als auch Fremdkörner, sofern vorhanden, vollständig umschließen soll. Für den Einsatz in der Photovoltaik finden sich für den Begriff „quasimonokristallin“ auch synonyme Bezeichnungen, wie beispielsweise mono-like, near-monocrystalline silicon, M-Grade, U-Grade und weitere, die jedoch herstellerspezifisch nur für Solarwafermaterial gelten und dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind.

Der Begriff „Blank“, wie er in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, bezeichnet einen Rohling oder ein Halbzeug, welches aus einem nach einer Züchtung entstehenden Rohkristall herausgearbeitet wird, um die Materialqualität dieses Blanks an seiner Oberfläche und/oder in seinem Inneren bewerten zu können. Dieses Blank ist eine runde oder eckige Scheibe mit Dicke größer 0,5mm und kleiner 30mm. Ein für die beabsichtigte Anwendung als verwendbar bewertetes Blank erfährt nach seiner Bewertung eine weitere Bearbeitung, um die finale Geometrie und Oberflächenqualität des Bauteiles einzustellen. Showerheads im Sinne der vorliegenden Anmeldung, wie sie z.B. in Plasmaätzenanlagen Verwendung finden, werden synonym oft auch als Elektrodenplatten oder Shower Head Elektroden oder Gas Distribution Plates bezeichnet.

Das erfindungsgemäße quasimonokristalline Silizium-Kristallmaterial für hochohmige optischen Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich oder für hochohmige Funktionsbauteile zur Verwendung in Anlagen zur Halbleiterprozessierung ist nur so gut wie wirklich erforderlich und kann damit kostengünstiger als herkömmlich hergestellt werden. Mit anderen Worten können erfindungsgemäß Kostenvorteile dadurch realisiert werden, dass nur die für ein zufriedenstellendes Bauteil unbedingt notwendigen Eigenschaften eingehalten werden. Es wurde überraschenderweise herausgefunden, dass bestimmte Defekte bzw. der Grad ihrer Ausprägung, die in für Halbleiterwafer verwendbarem Silizium-Material nicht oder

nicht in dem Maße auftreten dürfen, die Funktionstüchtigkeit von optischen Bauteilen oder auch von Funktionsbauteilen zur Verwendung in Anlagen zur Halbleiterprozessierung nicht oder nicht wesentlich beeinträchtigen. Für Bauteile einer Größe, die mit den gängigen Kristallisationsverfahren für monokristallines Silizium (CZ, FZ) nicht oder nur extrem teuer herstellbar sind, ergibt sich sogar erstmals die Möglichkeit, diese aus dem vergleichsweise defekthaltigeren quasimonokristallinen Silizium nach vorliegender Erfindung monolithisch zu fertigen. Bisher mussten diese großen Funktionsbauteile entweder als ganzes Teil aus multikristallinem Material gefertigt werden oder aus monokristallinen oder multikristallinen Materialsegmenten zusammengefügt werden. Funktionsbauteile aus multikristallinem Material weisen jedoch weit geringere Standzeiten auf. Segmentierte Funktionsbauteile haben einen hohen Fertigungsaufwand.

Überraschenderweise wurde von den Erfindern auch herausgefunden, dass eine flächige Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer (oder einer damit korrelierenden physikalischen Größe) bei Silizium und anderen Halbleitermaterialien wie Germanium, Galliumarsenid bzw. anderen sogenannten Verbindungshalbleitern ein sehr einfaches, schnelles und zerstörungsfreies Verfahren ist, um die Standzeit oder den Verschleiß (Materialabtrag durch Ätzgaseinwirkung oder Generierung störender Partikel) oder die Polierbarkeit von Blanks zur Verwendung für optische Bauteile oder auch für Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung unter Betriebsbedingungen grob zu bewerten. Bereiche mit lediglich isolierten Versetzungen (optisch unkritisch) lassen sich so von solchen mit Versetzungsclustern (optisch kritisch, wenn die Verkippung der Subkörner mehr als 20° erreicht und bei bestimmten elektrischen Anwendungen kritisch) unterscheiden. Die Messtechnik, eigentlich zur Bewertung der elektrischen Qualität von Solarsilizium bzw. zur Bestimmung des erreichbaren Wirkungsgrades von Solarzellen entwickelt, kann mit dem hier beschriebenen Verfahren zur Bewertung der optischen Qualität, der strukturellen Qualität bzw. chemischen Stabilität von quasimonokristallinem Silizium genutzt werden. Somit stehen einfache, kostengünstige und rasch auszuführende Verfahren zur Bewertung zur Verfügung.

Hierbei wird die Oberfläche des zu untersuchenden Werkstücks mit beispielsweise folgenden Verfahren untersucht: μ -PCD (**m**icrowave-**d**etected **P**hoto-**C**onductance **D**ecay measurement), MWT (**M**icrowave **D**etected **P**hotoconductivity), PL (**P**hotolumineszenz), oder ähnlichen rasternden oder bildgebenden Messtechniken.

Alle diese Messtechniken ermitteln einen Wert, welcher der Ladungsträgerlebensdauer im Bereich der Oberfläche proportional ist. Hierbei ist die räumliche Auflösung der jeweiligen Messtechniken unterschiedlich; sie kann von einigen μm bis einigen mm reichen. In der Nähe eng benachbarter Versetzungslinien – d.h. im Bereich von Versetzungsclustern – sinkt die Ladungsträgerlebensdauer stark ab, da die Versetzungslinien bzw. Kleinwinkelkorngrenzen Orte sehr hoher Ladungsträgerrekombination darstellen und die Abstände der Versetzungslinien die Diffusionslänge der Ladungsträger unterschreitet. Einzige Bedingung an das Material ist, dass keine anderen Rekombinationsmechanismen die Rekombination an den Versetzungslinien dominant überlagern dürfen. Das heißt, eine massive Kontamination z.B. mit im Volumen gleichmäßig verteilten metallischen Verunreinigungen verhindert diese

Art der Erfassung von Versetzungsclustern. Insbesondere Übergangsmetalle wie Fe, Cr, Co, Ni, Ti und dergleichen sollten eine Konzentration von 0,1 ppm nicht überschreiten.

5 Ein bekanntes keimbasiertes Verfahren der gerichteten Erstarrung von Silizium zur Herstellung von quasimonokristallinen Si-Ingots für die Photovoltaikindustrie wird entsprechend vorliegender Erfindung abgewandelt, insbesondere hinsichtlich der Möglichkeit der gezielten Einstellung der Konzentration an freien Ladungsträgern auf einem bestimmten Niveau kleiner als $5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$, und um ein Zuteilungs- und Bewertungsverfahren derart ergänzt, dass ein Volumenanteil des entstehenden Ingots definiert und bewertet wird, so dass
10 dieser sowohl für die Herstellung hochohmiger quasimonokristalliner optischer Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich als auch von hochohmigen quasimonokristallinen Funktionsbauteilen zur Verwendung in Anlagen zur Prozessierung von Halbleitern Verwendung finden kann.

15 Das Zuteilungs- und Bewertungsverfahren kann jedoch ausdrücklich auch für anders hergestelltes Silizium-Kristallmaterial Verwendung finden. Dazu zählt Silizium-Material, das nach dem bekannten Czochralski- Verfahren hergestellt wurde und ungewollte Zwillinge enthält und dadurch für Halbleiterwafer nicht einsetzbar ist, oder Silizium-Material, das nach einem dem Kyropoulos-Verfahren angelehnten Züchtungsverfahren für Silizium ohne
20 Tiegelkontakt hergestellt ist (vgl. Nakajima et al., J. Cryst. Growth 372(2013)121-128).

Im Falle der Verwendung eines keimbasierten Züchtungsverfahrens in einem Tiegel nach der Methode der gerichteten Erstarrung zur erfindungsgemäßen Herstellung des mono bzw. quasimonokristallinen Siliziums in einer Züchtungsanlage des Bridgman-Types oder einer
25 VGF-Anlage (Vertical Gradient Freeze) werden prinzipiell die folgenden Verfahrensschritte ausgeführt:

- Herstellen eines quasimonokristallinen Ingots durch gerichtete Erstarrung in einem Schmelztiegel;
- Bodenschnitt, Mantelschnitt und Deckelschnitt am Ingot nach dessen Abkühlung und
30 Entformung aus dem Schmelztiegel, um einen Ingotkern zu erhalten;
- Messung des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit der Höhenkoordinate des Ingotkerns an einer seiner Außenseiten zur Bestimmung des für Blanks brauchbaren Höhenbereiches;
- Festlegen einer quasimonokristallinen Prüfoberfläche auf der Oberfläche des
35 Ingotkerns oder einer von diesem horizontal abgetrennten Scheibe, die gleich dick oder dicker als das spätere Blank ist;
- Prüfung und Bewertung der Prüfoberfläche hinsichtlich Gehalt, Verteilung und/oder Qualitätsrelevanz von zumindest einer der Größen Fremdkörner, Zwillingsgrenzen oder Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen; und
- 40 - Heraustrennen des Blanks bzw. eines für Blanks geeigneten Volumens aus dem quasimonokristallinen Bereich der Scheibe, so dass das herausgetrennte Blank in Bereichen auf seiner Ober- oder Unterseite, die keine Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten, eine Konzentration von Einzelversetzungen im Bereich von größer 1×10^2 bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ aufweist und wobei das
45 herausgetrennte Blank einen spezifischen Widerstand von größer $5 \Omega \text{ cm}$ aufweist.

Dieser Ablauf besteht aus weiteren Detailschritten:

5 Es wird der Tiegelboden eines Schmelztiegels mit einem oder mehreren mono- oder quasimonokristallinen Silizium-Keimen belegt, bevorzugt mit undotierten Silizium-Keimen, so dass sich eine Keimschicht ausbildet.

10 Grundsätzlich kann bei dem Verfahren die Keimschicht einstückig ausgebildet sein und den Boden des Schmelztiegels bzw. Behälters vollständig bedecken. Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die Keimschicht jedoch auch aus einer Mehrzahl von Keimplatten ausgebildet sein, die unmittelbar aneinander grenzend (unter Ausbildung von möglichst schmalen Spalten dazwischen) auf dem Boden des Schmelztiegels angeordnet werden, um diesen vollständig zu bedecken.

15 Bei einem Verfahren zur Herstellung der vorgenannten Keimschicht aus einer Mehrzahl von Keimplatten können diese grundsätzlich auch nach einem Czochralski-Verfahren oder nach einem Floating-Zone-Verfahren hergestellt sein.

20 Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird die Mehrzahl von Keimplatten auf einer ebenen Keimunterlage angeordnet, die durch einen Sägeprozess plan ist oder sogar plan geschliffen ist.

25 Dabei können auf der ebenen Keimunterlage insbesondere eine Mehrzahl von Keimplatten angeordnet werden, deren Stoßflächen oder zusätzlich noch mindestens eine weitere Fläche geschliffen sind. Dabei werden die Stoßflächen benachbarter Keimplatten derart rechtwinklig geschliffen, dass bei Verwendung von drei oder mehr Keimplatten die Breite der entstehenden Spalte (von oben betrachtet) möglichst gering ist. Dabei ist von gleichrangiger Bedeutung, dass auch während des Anschmelzens der Keimplatten keine Spalte entstehen. Das heißt, dass auch bei seitlicher (horizontaler) Betrachtung der Keimplatte die geschliffenen
30 Stoßflächen einen rechten Winkel aufweisen. Nach dem Schleifen weisen die geschliffenen Flächen (insbesondere die Kantenflächen) eine Rauigkeit von Rz gemäß DIN 4762 von kleiner als $100\mu\text{m}$, bevorzugter kleiner als $10\mu\text{m}$ und besonders bevorzugt kleiner als $5\mu\text{m}$ auf und ist deren Winkligkeit sowohl vertikal betrachtet als auch horizontal betrachtet so gut, dass während des Auslegens der Keimplatten und während des Anschmelzens der Keimplatten
35 entstehende Spalte zwischen unmittelbar benachbarten Keimplatten an jeder Stelle kleiner 1 mm, bevorzugter kleiner 0,1 mm und noch bevorzugter kleiner 0,01 mm sind. Durch diese vorgegebene Passgenauigkeit weist das erfindungsgemäße Silizium-Material insgesamt keine an Keimstößen entstehenden Zwillingskörner (Stoßzwillinge) auf.

40 Der Tiegel wird dann weiter mit Silizium-Rohstoff unter Zugabe von wesentlich mehr Dotierstoff als für die Herstellung von Solarzellen erforderlich befüllt, d.h. z.B. für den o.g. Bereich des spezifischen Widerstandes von $0,001\ \Omega\text{cm}$ bis $0,2\ \Omega\text{cm}$ und die Verwendung eines oder mehrerer bereits geeignet dotierten Keime wird eine große Menge an Dotierstoff zugegeben, die zu einer Anfangskonzentration in der Schmelze von ca. $1,2 \cdot 10^{20}$ Atome/ cm^3

bis $1,0 \cdot 10^{17}$ Atome/cm³ des Dotierstoffes Bor (B) bzw. ca. $7,4 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³ bis $3,1 \cdot 10^{16}$ Atome/cm³ des Dotierstoffes Phosphor (P) führt.

5 Zur gerichteten Erstarrung wird der befüllte Tiegel in einer technisch modifizierten Anlage zur gerichteten Erstarrung von Silizium platziert, insbesondere einer VGF-Anlage.

Anschließend erfolgt ein Aufschmelzen der Rohstoffe, Anschmelzen des Keims oder der Keime ohne Tastung der Phasengrenze, gefolgt von einer gerichteten Erstarrung des flüssigen Siliziums zur Ausbildung eines Ingots.

10

Nach Abkühlen, Entnahme und Entformung des Ingots kann das Abschneiden des Ingotbodens vom Ingot zur bevorzugten Wiederverwendung als Keimmaterial folgen. Die Schnittqualität gestattet dabei, an beiden gegenüberliegenden Schnittflächen ggf. multikristalline Randbereiche visuell zu erkennen und ggf. von der Keimplatte abzutrennen.

15

Anschließend kann das Abschneiden der Mantelschicht vom Ingot in einer vorbestimmten Dicke oder einer Dicke, wie sie an der Schnittfläche visuell als nicht monokristallin erkennbar ist, erfolgen. Anschließend kann ein Zerteilen des verbliebenen Ingots in Scheiben entsprechend der gewünschten Dicke erfolgen, um daraus Blanks für hochohmige optische Bauteile oder Blanks zur Verwendung für hochohmige Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung, insbesondere für Showerheads, fertigen zu können. Ggf. kann eine Oberflächenbearbeitung der Scheibenflächen zur besseren Gewährleistung der visuellen Unterscheidbarkeit multikristalliner und quasimonokristalliner Bereiche der bearbeiteten Flächen sowie Markierung des quasimonokristallinen Oberflächenbereichs erfolgen. Anschließend kann der markierte quasimonokristalline Oberflächenbereich(Prüfoberfläche)

25

an der Scheibe oder an dem Ingot auf das Vorhandensein und den Ort von detektierten Fremdkörnern bzw. von detektierten Zwillingsgrenzen geprüft werden.

Die Prüfung eines ausgewählten quasimonokristallinen Oberflächenbereiches(Prüfoberfläche) der Scheibe kann mittels eines von drei bevorzugten elektrischen Verfahren zur Quantifizierung des Gehalts dieser Prüfoberfläche an Clustern von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen erfolgen. Dabei wird detektiert, ob und an welchem Ort auf der Prüfoberfläche Pixel mit Clustern von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen vorliegen.

30

Anschließend erfolgt eine Bestimmung des prozentualen Anteils mit Clustern von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen behafteter Pixel an der Prüfoberfläche, sowie eine Festlegung von einer oder mehreren neuen Prüfoberflächen der Scheibe, die hinsichtlich ihrer Bewertung bezüglich des prozentualen Anteiles an Clustern von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen, hinsichtlich ihres Gehaltes an Fremdkörnern und hinsichtlich ihres Gehaltes an Zwillingsgrenzen den Geometrie- und Spezifikationsanforderungen an ein oder mehrere Blanks entsprechen. Anschließend kann ein Heraustrennen der neuen Prüfoberfläche

35

erfolgen, die identisch der Oberfläche des Blanks ist.

40

Quasimonokristallines Material im Sinne dieser Erfindung enthält eine mittlere Konzentration von isolierten Versetzungen zwischen 10^2 cm⁻² und 10^6 cm⁻², typischerweise zwischen 10^3 cm⁻² und 10^5 cm⁻². Hierin unterscheidet sich das erfindungsgemäße quasimonokristalline Silizium-Material vom herkömmlichen monokristallinen Silizium, hergestellt z.B. mit dem

45

Czochralski- oder dem Floating Zone-Verfahren mit dem Verwendungsziel als Halbleiterwafer zur Herstellung mikroelektronischer Bauelemente. Dieser Verwendungszweck erfordert eine Konzentration isolierter Versetzungen von üblicherweise unter 10^2 cm^{-2} und ist typischerweise sogar ganz oder nahezu frei von Versetzungen.

5 Allerdings kann auch monokristallines Silizium aus dem Czochralski- oder dem Floating Zone-Verfahren sehr hohe Konzentrationen an Versetzungen aufweisen, falls es beim Kristallisationsprozess zu Störungen kommt. Solches Material ist aber untypisch und vor allem wegen der damit dann verbundenen sehr hohen mechanischen Spannungen auch schwer zu bearbeiten (Czochralski und Floating Zone Kristalle mit lokal hohen Versetzungsdichten

10 reißen leicht).

Im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren weisen die in den Verfahren nach dem Stand der Technik zur Herstellung p-dotierter quasimonokristalliner Solarzellen verwendeten Keime einen im Vergleich zu einem erfindungsgemäßen hochohmigen mono- bzw.

15 quasimonokristallinen Siliziummaterial (spezifischer elektrischer Widerstand größer $5 \Omega\text{cm}$) vergleichsweise sehr hohen Widerstand (typisch $1 \Omega\text{cm}$ bis $3 \Omega\text{cm}$ bei B-Dotierung) auf. Im Gegensatz dazu müssen für die Herstellung von hochohmigen Si-Kristallen nach der vorliegenden Erfindung Keime verwendet werden, die einen niedrigeren, ja sogar deutlich niedrigeren Dotierungsgehalt aufweisen oder gar nicht dotiert sind. D.h. diese Keime weisen

20 einen höheren bzw., sehr viel höheren Widerstand als im Stand der Technik auf.

Auch wird bei dem Verfahren nach Stand der Technik dem über dem(n) Keim(en) angeordneten Silizium-Rohstoff zusätzlich eine höhere bzw. viel höhere Menge an Dotierstoff Bor als in der vorliegenden Erfindung zugegeben. Diese höhere Dotierung ist für die

25 Einstellung des spezifischen elektrischen Widerstands von in der Photovoltaik gebräuchlicher Ingots im Bereich von $1 \Omega\text{cm}$ bis $3 \Omega\text{cm}$ verantwortlich.

FIGURENÜBERSICHT

30 Detaillierter werden die vorgenannten Prozessschritte bei Verwendung der Methode der gerichteten Erstarrung zur Herstellung des quasimonokristallinen Siliziums wie folgt anhand der beigefügten Figuren beschrieben. Die nachfolgenden Beschreibungen und Figuren beziehen sich auf das VGF-Verfahren als eines der Verfahren der gerichteten Erstarrung. Nach diesem Verfahren hergestelltes Silizium-Material wird als VGF-Mono-Silizium

35 bezeichnet. Es zeigen:

Fig. 1 einen Vertikalschnitt durch einen Si-Ingots der Größe Generation 4, der nach einem Kristallisationsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt ist, mit beispielhafter Verteilung des Materials in quasimonokristallin und multikristallin sowie einer möglichen Zerteilung beispielsweise horizontal

40 herauschneidbarer Scheiben zur Gewinnung von Blanks für Funktionsbauteile, z.B. die Verwendung der in der Figur angegebenen hochohmigen optischen Bauteile oder der hochohmigen Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung;

- Fig. 2 einen weiteren Vertikalschnitt durch einen Si-Ingots der Größe Generation 5, der nach einem Kristallisationsverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt ist, mit beispielhafter Verteilung des Materials in quasimonokristallin und multikristallin sowie einer möglichen Zerteilung beispielsweise horizontal herauschneidbarer Scheiben zur Gewinnung von Blanks für Funktionsbauteile, z.B. die Verwendung der in der Figur angegebenen hochohmigen optischen Bauteile oder der hochohmigen Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung;
- 5
- Fig. 3 eine photographische Aufnahme eines aus einem solchen Ingots in mittlerer Höhe heraus geschnittenen Scheibe mit quasimonokristallinem Bereich A und multikristallinem Bereich B mit beispielhaft eingezeichneten Blanks für z.B. hochohmige optische Bauteile oder hochohmige Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung;
- 10
- Fig. 4a und 4b PL- (links) und μ PCD-Aufnahmen (rechts) einer sägerauen Waferoberfläche von monokristallin-versetzungsfreiem Silizium-Material, das nach einem CZ-Verfahren hergestellt wurde (ringförmige Strukturen sind sichtbar);
- 15
- Fig. 4c und 4d entsprechende PL- (links) und μ PCD-Aufnahmen (rechts) einer sägerauen Waferoberfläche von versetzungsbehafteten quasimonokristallinen Silizium-Material, das nach einem VGF-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde (keine ringförmigen Strukturen sichtbar, keine Cluster von Versetzungen, keine Fremdkörner oder Zwillingsgrenzen);
- 20
- Fig. 5a und 5b entsprechende PL- und μ PCD-Aufnahmen einer sägerauen Waferoberfläche von quasimonokristallinen Silizium-Material, das einem bodennahen Bereich eines Ingots entstammt, der nach einem VGF-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, worin Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen sichtbar sind;
- 25
- Fig. 6a und 6b entsprechende PL- und μ PCD-Aufnahmen einer sägerauen Waferoberfläche von quasimonokristallinen Silizium-Material, das einem deckelnahen Bereich eines Ingots entstammt, der nach einem VGF-Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, worin Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen mit höherem Flächenanteil als nach den Figuren 5a und 5b sichtbar sind;
- 30
- Fig. 7 eine μ PCD-Aufnahme einer VGF-monokristallinen Prüfoberfläche aus dem Bereich A eines Ingots;
- 35
- Fig. 8a die Anordnung eines Thermoelementes außermittig an der Unterseite einer Tiegelaufstellplatte, auf der ein Tiegel steht, für ein beispielhaftes Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung bei Verwendung einer einstückig ausgebildeten Keimschicht;
- 40
- Fig. 8b die Anordnung eines Thermoelementes außermittig an der Unterseite einer Tiegelaufstellplatte, auf der ein Tiegel steht, für ein beispielhaftes Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung bei Verwendung einer aus mehreren Keimplatten ausgebildeten Keimschicht, deren Kanten geschliffen und bearbeitet sind, und bei der die Spalte zwischen einzelnen Keimen nicht maßstäblich dargestellt sind;

Fig. 9 einen beispielhaften Temperaturverlauf bei einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG

5

Als Tiegel kann nach der vorliegenden Erfindung grundsätzlich ein vom Tiegelhersteller innenbeschichteter Ready-To-Use-Tiegel oder ein beim Anwender selbst beschichteter Tiegel (z.B. ein Quarz oder Quarzglas-Tiegel) oder ein Graphittiegel oder ein Si_3N_4 -Tiegel eingesetzt werden. Die Tiegelgrundfläche richtet sich nach der Größe der darin herzustellenden hochohmigen optischen Bauteile oder der hochohmigen Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung. Es können quadratische Tiegel der Größe G4 (720 mm x 720 mm), G5 (880 mm x 880 mm), G6 (1050 mm x 1050 mm) oder derzeit noch nicht gebräuchliche noch größere Tiegel bis zu 3000 mm x 3000 mm, runde Tiegel eines Durchmessers größer 450 mm oder auch rechteckige Tiegel der minimalen Grundflächenkantenlänge von 450 mm bzw. maximalen Grundflächenkantenlänge von 3000 mm eingesetzt werden. Eine Tiegelhöhe unter 250 mm ist dabei genauso wenig sinnvoll wie eine Tiegelhöhe (ggf. inkl. Tiegelaufsatz) von größer 800 mm. Als sehr praktikabel haben sich Gesamttiegelhöhen von 450 mm, 550 mm, 650 mm, 780 mm oder dazwischen liegende Größen erwiesen.

20

Nachfolgend wird anhand der Figuren 8a bis 9 zunächst ein Verfahren zur Herstellung eines Si-Ingots gemäß der vorliegenden Erfindung beschrieben. Die Fig. 8a zeigt einen schematischen Querschnitt durch einen Tiegel 2 einer Anlage 1 zur Herstellung von Silizium-Ingots. Der Behälter 2, üblicherweise ein Quarztiegel, weist einen Boden 3, der sich senkrecht zur Längsrichtung 5 erstreckt, und zumindest eine Seitenwand 4 auf, die sich in Längsrichtung 5 erstreckt und umlaufend ausgebildet sein kann, insbesondere aus vier rechteckförmigen Flächen ausgebildet sein kann, die eine insgesamt rechteckförmige oder bevorzugt quadratische Grundfläche des Behälters 2 vorgeben. Der Boden 3 kann gemäß weiteren Ausführungsformen auch einen abweichenden Querschnitt aufweisen, beispielsweise einen achteckigen, kreisförmigen oder ovalen Querschnitt.

30

Gemäß der Fig. 8a wird auf dem Boden 3 des Behälters 2 als Keimvorlage eine Keimschicht 10 aus Silizium angeordnet, die einstückig ausgebildet ist und den Boden 3 vollständig bedeckt. Die Keimschicht 10 weist vorzugsweise die gleichen Materialeigenschaften auf wie der Silizium-Ingots, der ausgebildet werden soll. Um Welligkeiten und Unebenheiten des Bodens 3 des Behälters 2 auszugleichen, die im herzustellenden Si-Ingots Versetzungen und andere Gitterfehler in unerwünscht hoher Anzahl und Konzentration hervorrufen könnten, ist auf dem Boden 3 eine ebene Keimunterlage 13 vorgesehen, von der zumindest die Oberseite eine ausreichende Planarität aufweist. Diese entspricht zumindest der Qualität nach einem üblichen Sägeschnitt, die Oberseite kann auch plan geschliffen sein. Auf diese Weise wird eine Orientierung der Keimschicht exakt senkrecht zur Mittelsenkrechten 5 auf den Boden 3 erzielt.

40

Der Behälter 2 ist gemäß der Fig. 8a auf einer Tiegelaufstellplatte 14 aus einem gut wärmeleitenden Material, bevorzugt aus Graphit. Diese lässt, wie auch die darunter

45

befindliche Kühlplatte 15, Wärme des darunter befindlichen mäanderförmigen Bodenheizers 17 sehr gut durch, um den Boden 3 zu heizen. Die Tiegelaufstellplatte 14 ist für eine exakt vertikale Anordnung des Behälters 2 ausgelegt.

5 Mittels der Kühlplatte 15, die von einem Gas als Kühlmedium durchströmt werden kann, lässt sich eine vorbestimmte Kühlleistung zum Kühlen des Bodens 3 einstellen. Gemäß der Fig. 8a ist in der Kühlplatte 15 außermittig ein Thermoelement 16 mit einem Schutzrohr vorgesehen, um die Temperatur während des gerichteten Erstarrens zu überwachen. Eine aufwändige und störende Überwachung der Temperatur mittels eines in die Si-Schmelze eintauchenden
10 Messrohrs kann somit erfindungsgemäß nicht entfallen. Genauer gesagt, ist das Thermoelement 15 in einer radialen Entfernung vom Zentrum des Bodens 3 angeordnet, die der Hälfte des Durchmessers des Behälters 2, sofern dieser rund ausgebildet ist, oder die der Hälfte einer Kantenlänge des Behälters 2 entspricht, sofern dieser eine quadratische Grundfläche aufweist, insbesondere mit einer Toleranz von +30mm und -100mm. Wie
15 nachfolgend anhand der Fig. 9 näher erläutert, wird bei dem Verfahren auf das Temperatursignal des Thermoelements 15 gesteuert.

Die Fig. 8b zeigt in einem schematischen Querschnitt durch einen Tiegel eine alternative Ausführungsform zur Herstellung von Silizium-Ingots, bei der eine Keimschicht verwendet
20 wird, die aus einer Mehrzahl von Keimplatten 11 ausgebildet ist, deren Kanten bzw. Stöße unter Ausbildung von möglichst schmalen Spalten 12 unmittelbar aneinander anliegen und den Boden 3 des Behälters 2 vollständig bedecken. Die Keimplatten 11 weisen nicht zwingend einen einheitlichen Querschnitt auf, insbesondere einen rechteckförmigen oder quadratischen Querschnitt, sodass der Boden 3 vollständig bedeckt werden kann. Die
25 Keimplatten 11 können in einer spiegelsymmetrischen Anordnung bezüglich einer sich senkrecht zum Boden 3 des Behälters 2 erstreckenden Mittelebene (nicht dargestellt) angeordnet sein. Die Form der Keimplatten 11 können auch in anderer Weise geeignet auf die Form des Bodens 3 abgestimmt sein. Die Dicken der Keimplatten 11 sind nicht zwingend jeweils gleich, sodass eine im Wesentlichen plane Oberfläche der Keimschicht ausgebildet
30 wird, jedoch sind die Unterseite und die Kanten derart bearbeitet, dass sämtliche Spalte zwischen den Keimen an jeder Stelle extrem gering sind.

Um ein Verkippen der Keimplatten 11 zu verhindern, was im herzustellenden Si-Ingot Versetzungen und andere Gitterfehler in unerwünscht hoher Anzahl und Konzentration
35 herrufen könnten, ist in diesem Fall auf dem Boden 3 eine ebene Keimunterlage 13 vorgesehen, von der zumindest die Oberseite eine ausreichende Planarität aufweist. Diese entspricht zumindest der Qualität nach einem üblichen Sägeschnitt, die Oberseite kann auch plan geschliffen sein. Die Keimplatten 11 können somit mit exakt einheitlicher Orientierung am Boden 3 des Behälters 2 angeordnet werden.

40 Um ein Verkippen der Keimplatten 11 und die Ausbildung von unnötig breiten Spalten 12 zwischen diesen zu verhindern, sind die Flächen der Keimplatten 11 bevorzugt komplett oder teilweise geschliffen. Die Rauigkeit Rz gemäß DIN 4762 sollte dabei kleiner als 100µm, bevorzugter kleiner als 10µm und besonders bevorzugt kleiner als 5µm sein. Bei Verwendung
45 von mehreren Keimplatten in der Keimschicht ist der Abstand zwischen den einzelnen

Keimplatten bevorzugt klein, unabhängig ob dieser durch Kippen der Keimplatten oder durch nicht planparallele Kanten verursacht wird. Dieser Abstand ist kleiner 1 mm, bevorzugter kleiner als 0,1 mm und noch bevorzugter kleiner als 0,01 mm, sodass entstehende Spalte 12 zwischen unmittelbar benachbarten Keimplatten 11 an jeder Stelle von dieser Größenordnung sind.

Nach der Anordnung der vorstehend beschriebenen Keimschicht 10, 12 am Boden 3 des Behälters 2 wird eine Silizium-Schmelze 6 im Behälter 2 bereitgestellt. Hierzu kann stückiges Silizium in den Behälter 2 eingebracht und aufgeschmolzen werden, beispielsweise wie in der EP 2028292 A2 der Anmelderin offenbart. Die Silizium-Schmelze 6 kann auch zunächst in einem anderen Behälter (nicht dargestellt) bereitgestellt und in flüssiger Form in den Behälter 2 umgefüllt werden. Die Prozessführung erfolgt dabei so, dass die als Keimvorlage wirkende Keimschicht 10, 12 lediglich angeschmolzen wird, also nur teilweise nicht jedoch vollständig aufgeschmolzen wird. Anschließend wird die Silizium-Schmelze 6 in an sich bekannter Weise gerichtet erstarrt.

Nach dem Erstarren der Silizium-Schmelze 6 zu einem Silizium-Ingots wird dieser aus dem Behälter 2 entnommen und weiter verarbeitet. Dazu wird dieser geeignet besäimt, beispielsweise durch Schnitte entlang der Längsrichtung 5 des Silizium-Ingots. Weiterhin wird ein Boden und eine Kappe des Silizium-Ingots durch Schnitte senkrecht zur Längsrichtung 5 des Silizium-Ingots entfernt. Je nach den Prozessbedingungen kann ein Teil des herausgearbeiteten Kerns des Silizium-Ingots an der Peripherie nicht die gewünschten Materialeigenschaften aufweisen.

Als Keim ist ein nahezu die gesamte innere Grundfläche des Tiegels ausfüllender Flächenkeim besonders sinnvoll. Dieser kann durch einen Bodenschnitt aus einem vorhergehenden Ingots gewonnen werden. Der Keim bzw. die Keimschicht sollte aus Effektivitätsgründen nicht unnötig dick, aber auch nicht zu dünn sein, damit nicht die Gefahr besteht, dass er in der späteren Ankeimphase komplett aufschmilzt. Als brauchbar haben sich Keimdicken von 15 mm, 30 mm, 45 mm, 50 mm, 70 mm, 80 mm oder Zwischengrößen erwiesen, wobei 40 mm oder 45 mm bevorzugt sind.

Für die Herstellung von hochohmigen optischen Bauteilen oder hochohmigen Funktionsbauteilen für Anlagen zur Halbleiterprozessierung ist die Orientierung der Keime von eher untergeordneter Bedeutung. Die in der Photovoltaik erwünschte (100)-Orientierung der Keime ist für die Herstellung von hochohmigen optischen Bauteile oder von hochohmigen Bauteile für Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung zwar nicht zwingend, aber aus züchtungstechnischen Überlegungen heraus die bevorzugte Keimorientierung. Je nach Zielstellung kann jedoch auch basierend auf (111)-, (110)-, (211)- oder noch anders orientierten Keimen gezüchtet werden.

Der weiter oben erwähnte und bevorzugte Flächenkeim stellt jedoch keine Begrenzung der Keimverwendungsmöglichkeiten dar. Wenn der Tiegelboden aus kleineren Keimen vollflächig oder bis auf einen kleinen Randbereich vollflächig ausgelegt werden soll, empfiehlt es sich, die einzelnen Keime möglichst ohne Fugen aneinander stoßen zu lassen und

auch keine Lücken zuzulassen. Keime können aus Teilen eines Flächenkeimes, einem runden nach einem CZ-Verfahren hergestellten Kristall in der oben angegebenen Keimdicke quadratisch herausgearbeitet werden. Keime können auch aus Längsschnitten der gewünschten oben genannten Dicke aus einem nach einem CZ-Verfahren hergestellten

5 Kristall gewonnen werden. Keime können auch aus senkrecht aus einem zuvor keimbasiert gerichtet erstarrten Ingot als senkrechte Bretter bzw. Barren in der gewünschten oben genannten Dicke herausgeschnitten werden.

Wichtig ist für alle Arten der Keimgewinnung, dass bereits der Keim eine hohe Reinheit und

10 geringe bis gar keine Dotierung aufweist. Bei Kenntnis der Keimqualität wird die Zugabemenge an Dotierstoff zum reinen Si-Rohstoff so gewählt, dass der Zielwert für den spezifischen Widerstand innerhalb des gewünschten Bereiches von größer als 5 Ωcm erreicht wird.

15 Nach Platzierung der Keime wird also das verbleibende Tiegelvolumen noch mit virgin oder recyceltem Si-Rohstoff (mindestens in der Reinheit Solar Grade) und ggf. Dotierstoff aufgefüllt. Bei der Befüllung des Tiegels oder des mit einem Tiegelaufsatz versehenen Tiegels wird die sich ergebende Gesamthöhe möglichst ausgenutzt. Eine Befüllhöhe unter 250 mm ist dabei genauso wenig sinnvoll wie eine Befüllhöhe (ggf. inkl. Tiegelaufsatz) von

20 größer 800 mm. Als sehr praktikabel haben sich Gesamttiegelhöhen von 350 mm, 450 mm, 550 mm, 650 mm und 780 mm oder Zwischengrößen erwiesen.

Um in den gewünschten Bereich des spezifischen elektrischen Widerstandes von größer 5 Ωcm zu erhalten, darf die Konzentration an freien Ladungsträgern bzgl. Akzeptoren,

25 gebildet als Differenz der Akzeptorkonzentration minus der Donatorkonzentration, eine Konzentration von $2,7 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ bzw. bzgl. Donatoren, gebildet als Differenz der Donatorkonzentration minus der Akzeptorkonzentration, eine Konzentration von $9,05 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$ nicht überschreiten. Für höhere spezifische elektrische Widerstände sind die zulässigen Konzentrationen entsprechend geringer. Um diese Bedingung erfüllen zu können,

30 sind besondere Maßnahmen notwendig. Dies erreicht man beispielsweise durch eine oder mehrere der nachfolgend aufgeführten Maßnahmen:

- die Kompensation der eingebrachten Verunreinigungen mit Akzeptoren wie z. B. Bor, Aluminium, Gallium oder mit Donatoren wie z.B. Phosphor, Arsen, Antimon oder mit

35 Verunreinigung;

- den Einsatz von besonders reinem Tiegelbeschichtungsmaterial als einer Verunreinigungsquelle in Bezug auf Akzeptoren bzw. Donatoren, z.B. Einsatz von Si_3N_4 -Tiegelbeschichtungsmaterial mit einem Borgehalt kleiner 5 ppm (bevorzugt kleiner 1 ppm), einem Aluminiumgehalt kleiner 100 ppm (bevorzugt kleiner 20 ppm),

40 einem Phosphorgehalt kleiner 4 ppm (bevorzugt kleiner 0,8 ppm);

- den Einsatz besonders reiner Tiegel als einer weiteren Verunreinigungsquelle in Bezug auf Akzeptoren bzw. Donatoren, z.B. Quarztiegel mit einem Borgehalt kleiner 0,1 ppm (bevorzugt kleiner 0,04 ppm), einem Aluminiumgehalt kleiner 160 ppm (bevorzugt kleiner 15 ppm), einem Phosphorgehalt kleiner 2 ppm (bevorzugt

45 kleiner 0,1 ppm);

- die insitu Beprobung der Schmelze und gezielte Kompensation mit den fehlenden Akzeptoren (z. B. Bor, Aluminium, Gallium oder Kombinationen von verschiedenen Akzeptoren) oder Donatoren (z.B. Phosphor, Arsen oder Kombinationen verschiedener Donatoren);
- 5 - die Wahl eines Züchtungsverlaufes der kurz genug ist, um die Diffusion der Fremdstoffe in die Schmelze sehr viel kleiner als $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ zu halten;
- die Höhe der schmelzflüssigen Phase während des Prozesses über z.B. eine Nachchargierung so gering zu halten das der Eintrag von Verunreinigungen aus der Beschichtung in die Schmelze sehr viel kleiner als $1 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ bleibt;
- 10 - dem Einsatz einer Diffusionsbarriere für Akzeptoren bzw. Donatoren aus sehr reinem Material zwischen Tiegel und Schmelze nach dem Prinzip der DE 10 2012 100 147 A1, deren Inhalt hiermit ausdrücklich im Wege der Bezugnahme mit beinhaltet sei;
- dem Einsatz einer kalten Tiegelwand zur Erzeugung eines Eigenmaterialtiegels wie es das Skull Melting Verfahren bzw. Electromagnetic Casting Verfahren verwendet;
- 15 - dem Einsatz hochreiner Tiegel aus SiC oder Si_3N_4 die eine Beschichtung mit Materialien die als Verunreinigungsquelle dienen können unnötig macht

Der befüllte Tiegel wird danach in eine Kristallzuchtanlage des Bridgman-Typs oder in eine VGF-Anlage eingebracht. Letztere ist je nach Anlagentyp mit verschiedenen
 20 Heizerkonfigurationen ausgestattet. Gebräuchlich sind Anlagen mit lediglich Deckenheizer, Anlagen mit Decken- und Bodenheizer, Anlagen nur mit Mantelheizern, Anlagen mit Decken- und Mantelheizern oder auch Anlagen mit Decken-, Mantel- und Bodenheizer. Erfindungsgemäß wird der Rohstoff von oben her aufgeschmolzen. Durch eine geeignete Temperaturführung der Heizer bei gleichzeitiger Kühlung der Keimschicht wird sowohl dafür
 25 gesorgt, dass der zugegebene Rohstoff komplett aufgeschmolzen wird, der oder die Keime jedoch keinesfalls komplett aufgeschmolzen, aber zwingend angeschmolzen werden.

Um das Anschmelzen der Keimschicht verständlich darstellen zu können, wird jeder einzelne Flächenanteil der Keimschicht mit einer Größe von etwa 1 cm^2 definiert. Jeder dieser
 30 einzelnen Flächenanteile soll bis zu einer bestimmten Höhe über Tiegelboden angeschmolzen werden. Diese Höhenkoordinate, bis zu der das Anschmelzen eines jeden Flächenanteiles erfolgt, liegt im Bereich von 20% bis 90% der Dicke der eingelegten Keimschicht. Je nach Tiegelgröße, Anlagentyp und Keimdicke werden Bereiche gefunden, die bevorzugt sind. Beispielsweise sind bei einer Keimdicke von 40 mm ein Bereich der Höhenkoordinate von
 35 35% bis 75% der ursprünglichen Keimdicke oder bei einer Keimdicke von 45 mm ein Bereich der Höhenkoordinate von 30% bis 80% der ursprünglichen Keimdicke bevorzugt. Durch eine geeignete Temperatur-/Zeitführung der Heizer wird erreicht, dass sich im Inneren des Tiegels eine horizontale Phasengrenze in einer Ebenheit ausbildet, die es gestattet, ohne ein Tasten zur Bestimmung der Lage der Phasengrenze die Keimschicht anzuschmelzen. Vorteilhaft
 40 wird die Messung der Temperatur nicht im Symmetriezentrum an der Unterseite der Platte vorgenommen, die als Tiegelauflageplatte bezeichnet wird. Die Messung der Temperatur wird vorgenommen, indem ein Thermoelement in der Tiegelauflageplatte aus Graphit in einer radialen Entfernung vom Zentrum des Tiegelboden angeordnet wird, die der Hälfte der Kantenlänge bzw. des Durchmessers des Tiegels entspricht, Der Messort kann innerhalb eines
 45 Ringes liegen der durch eine positive Toleranzabweichung von 30mm und einer negativen

Toleranzabweichung von 100mm eines Radiusbereiches liegen, der nominal der Hälfte der Tiegelkantenlänge entspricht. Die Messung erfolgt also, wie es die Figuren 8a bzw. 8b zeigen, an einer Stelle weiter außen, die sich nahe der Tiegelkante befindet und durch diese Lage repräsentative und genaue Messergebnisse liefert, um ein komplettes Aufschmelzen der Keimschicht in Tiegelwandnähe zu verhindern. Diese Gefahr ist dadurch gegeben, dass durch eine Keimkühlung das System dazu neigt, Wärmeflüsse in Richtung Zentrum auszubilden, so dass die Temperatur im Keimschichtzentrum kälter als am Rand der Keimschicht ist. Wichtige Parameter sind Kühlleistung und Geometrie der Kühlungsanordnung. Die Kühlleistung muss den Heizertemperaturen so angepasst sein, dass sich eine ebene Phasengrenze einstellt. Die Geometrie oder vielmehr die gekühlte Fläche muss ungefähr der Fläche des Tiegels entsprechen. Die Position der Temperaturmessstelle muss also so gewählt werden, dass sie den Randbereich unter dem Keim erfasst, jedoch nicht von der Kühlung verfälscht wird.

Wenn das Anschmelzen der Keimschicht abgeschlossen ist, wird durch Erhöhung der Wärmeabfuhr durch die Tiegelaufstellplatte hindurch das weitere Schmelzen des Keimes gestoppt und die gerichtete Erstarrung eingeleitet.

Wie in den Ausführungsbeispielen dargestellt, erfolgt das Anschmelzen der Keimschicht, ohne die Lage der Phasengrenze mechanisch anzutasten. Es wird stattdessen so vorgegangen, dass in einer definierten Entfernung vom Symmetriezentrum des Tiegelbodens, konkret an der Peripherie der Tiegelaufstellplatte aus gut wärmeleitendem Graphit, mittels Pyrometer oder Thermoelement an dieser Stelle die Temperatur der Unterseite der Tiegelaufstellplatte gemessen wird. Die Fig. 9 zeigt hierzu einen typischen zeitlichen Verlauf des Temperaturprofils, wie es von dem in den Figuren 8a und 8b dargestellten Thermoelement 16 gemessen wird. Es wird ein Bodenheizer verwendet (vgl. Bezugszeichen 17 in den Figuren 8a und 8b), der von Beginn des Aufheizens des Siliziums bis zum Erreichen der Aufschmelztemperatur des Siliziums in Betrieb ist. Die Abschaltung des Bodenheizers erfolgt bei Erreichen der Schmelztemperatur des Siliziums zum Zeitpunkt t_1 in der Fig. 9 und es erfolgt ein gleichzeitiges Zuschalten eines Bodenkühlers mit einer Kühlleistung von maximal $1\text{W}/\text{cm}^2$, wobei maximal $0,65\text{W}/\text{cm}^2$ bevorzugt sind. Trotz des Abschaltens des Bodenheizers und der Zuschaltung der Kühlung erhöht sich die an der Stelle des Thermoelements gemessene Temperatur auch nach dem Zeitpunkt t_1 weiter, solange bis diese schließlich abfällt. Dieser Temperaturabfall ist in der Fig. 9 dargestellt. In dieser Phase erfolgt auch weiterhin ein Heizen des Behälters mittels eines in den Figuren 8a und 8b nicht abgebildeten Deckel- und Mantelheizers, die in der allgemein üblichen Weise ausgelegt sind. Durch das allmähliche Schmelzen des Silizium-Materials in dem Behälter wird der Temperaturabfall gemäß der Fig. 9 allmählich abgebremst. Die Temperatur durchläuft schließlich ein Minimum und beginnt anschließend aufgrund der Heizung durch den Deckel- und Mantelheizer erneut anzusteigen. Die Kristallisationsphase wird gemäß der Fig. 9 erfindungsgemäß zu einem Zeitpunkt t_2 eingeleitet durch Erhöhung der Kühlleistung von maximal von maximal $1\text{W}/\text{cm}^2$, bevorzugt von maximal $0,65\text{W}/\text{cm}^2$ auf minimal $2\text{W}/\text{cm}^2$, bevorzugt minimal $1,5\text{W}/\text{cm}^2$, sobald die am Thermoelement an der Tiegelaufstellplatte gemessene Temperatur nach dem Durchlaufen des sich durch die Bodenheizerabschaltung und Kühlleistungszuschaltung einstellenden Minimums (wie vorstehend beschrieben) um eine vorbestimmte

Temperaturdifferenz (ΔT) von bevorzugt 5 K bis 25 K über dieses Minimum wieder angestiegen ist. Bei dem erfindungsgemäßen wird somit bevorzugt auf das Temperatursignal des in der Tiegelaufstellplatte befindlichen Thermoelements gesteuert, sodass ein Eintauchen eines Temperatur-Sensors in die Si-Schmelze nicht notwendig ist, die herkömmlich aufwändig ist und verschiedenste Fehler im Si-Ingots hervorruft. Wie dem Fachmann beim Studium der vorstehenden Beschreibung ersichtlich sein wird, kann das Thermoelement, als Beispiel für einen allgemeiner vorhandenen Temperatur-Sensor, auch an anderer Stelle in der Nähe des Tiegels der Vorrichtung gemäß den Figuren 8a und 8b angeordnet sein, solange eine ausreichende Korrelation zwischen dem Temperatursignal eines solchen Temperatur-Sensors und der tatsächlich in dem Schmelztiegel vorherrschenden Temperatur vorliegt. Diese Korrelation kann beispielsweise anhand von Eich- oder Referenzmessungen im Voraus bestimmt und im Speicher einer Steuereinrichtung, beispielsweise eines Prozessors, hinterlegt sein, um eine geeignete Temperatursteuer zu erzielen.

Dabei ist es von Vorteil, in der Kristallisationsphase die Phasengrenze fest-flüssig konvex zu gestalten, um die Ausbreitung von Kristallkörnern anderer Orientierung, die durch Fremdkeimbildung an der Tiegelwand verfahrensbedingt immer auftreten, in Richtung Ingotsmitte einzudämmen. Gleichzeitig darf die Konvexität der Phasengrenze nicht zu groß sein, um die, durch thermischen Stress verursachte Versetzungsbildung nicht anzuregen. Die Kristallisation eines Ingots erfolgt erfindungsgemäß:

- mit der gerichteten Erstarrung von unten nach oben;
- mit auf einer Keimaufstellplatte angeordneten Keimen, deren Keimflächen und vor allem die Keimkanten der einzelnen Keime wie weiter vorn bereits beschrieben geschliffen sind, so dass die Stoßkanten eine geringe Rauigkeit aufweisen und möglichst ohne Fugen aneinander stoßen und damit Stoßzwillinge verhindern oder alternativdie
- mit Keimstößen, die überlappen und nicht senkrecht zur Phasengrenze stehen, um die Zwillingshäufigkeit zu senken
- mit einem thermischen Regime, welches jegliche Sprünge in der Temperatur-, Druck- und Positionsregelung vermeidet, um die Zwillingshäufigkeit zu senken
- mit einer konvexen Phasengrenze, welche das Einwachsen von Fremdkeimen, gebildet an der Tiegelwand, in die Ingotsmitte verhindert
- mit einer konvexen Phasengrenze deren Durchbiegung gering genug ist, die, durch diese Durchbiegung induzierte thermische Spannung im Kristall geringer als die kritische Schubspannung von 1,6 MPa zu halten, um keine Versetzungsvervielfachung zu erzeugen.

Nachdem der fertig gezüchtete Ingots nach einem Standardprogramm auf eine Temperatur nahe Raumtemperatur abgekühlt wurde, wird er gemeinsam mit dem Tiegel aus der Kristallzüchtungsanlage entnommen und entformt. Schneidet man einen runden Ingots entlang der Symmetrieachse bzw. einen quaderförmigen Ingots entlang einer parallel zu einer Kante verlaufenden und durch das Symmetriezentrum des Ingots verlaufenden Linie virtuell auf, so erhält man eine fiktive Schnittfläche, an der veranschaulicht wird, wo sich die nichtaufgeschmolzene Keimschicht befindet und wo multi- und quasimonokristalline

Bereiche vorhanden sind, wie sie für die Herstellung von hochohmigen optischen Bauteile oder von hochohmigen Bauteilen für Anlagen zur Halbleiterprozessierung mit den in den Figuren 1 und 2 beispielhaft angegebenen Größen bzw. Abmessungen geeignet sind. Die Figuren 1 und 2 zeigen, wie ein solcher Ingots z.B. horizontal aufgeschnitten werden kann, um
5 Blanks für verschiedene Endprodukte zu gewinnen. Die Fotografie eines derartigen Horizontalschnittes zeigt die Figur 3, welche weiter unten konkret erläutert wird.

Einen solchen prinzipiellen Querschnitt eines Ingots der Generation 4 (630 mm x 630 mm Grundfläche und Höhe 430 mm) zeigt die Fig. 1 und einen Ingots der
10 Generation 5 (780 mm x 780 mm Grundfläche und Höhe 430 mm) zeigt die Fig. 2. In beiden Figuren sind Bereiche gekennzeichnet, die beispielhaft für zwei häufig benötigte Abmessungen von hochohmigen optischen Bauteile oder von hochohmigen Bauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung (\varnothing 600 mm x 10 mm bzw. \varnothing 540 mm x 10 mm bzw. \varnothing 300 mm x 6 mm bzw. \varnothing 250 mm x 10 mm) verwendet werden können. Grundsätzlich
15 existieren eine Vielzahl anderer Produkte mit abweichenden Abmaßen; diese Möglichkeiten werden in den Figuren 1 und 2 beispielhaft als Blank bezeichnet.

Die weitere Prozessierung eines Ingots erfolgt in der nachfolgend beispielhaft beschriebenen Vorgehensweise:

20

Als erstes wird

- a) eine Bodenschicht abgesägt, was meist mit einer Bandsäge erfolgt. An den sägerauen Schnittflächen ist unter geeignetem Lichteinfall und verschiedenen Betrachtungsrichtungen visuell genau erkennbar, wo der quasimonokristalline Zentrumsbereich endet und ein
25 multikristalliner Randbereich beginnt. Nachdem der Abstand des vertikalen Schnittes von jedem Ingotsrand, der z.B zwischen 2 cm und 10 cm betragen kann, konkret definiert ist, erfolgt
- b) das Absägen der vier Seitenflächen bzw. einer Mantelschicht.

- 30 Alternativ hierzu können auch zuerst die vier Seitenflächen bzw. die Mantelschicht in vordefinierter Dicke abgesägt werden. Welche Dicke notwendig ist, ergibt sich aus der Erfahrung, d.h. aus vorherigen Prozessen, bzw. daraus, ob der Tiegelboden vollflächig oder unter Auslassen eines schmalen Randbereiches mit Keimen ausgelegt wurde. Die im Anschluss an diesen Schritt abzusägende Bodenschicht ist bei dieser Vorgehensweise etwas
35 kleiner als beim Vorgehen gemäß a). Damit füllt im Falle der Wiederverwendung der Bodenschicht als Keim im Folgeprozess dieser den Tiegelboden nicht zu 100 % aus.

Als nächster Schritt werden aus dem verbleibenden Ingotsvolumen horizontale Scheiben herausgeschnitten, die eine Dicke aufweisen, die noch ein Aufmaß für die weiteren
40 Bearbeitungsschritte zur Herstellung von z.B. hochohmigen optischen Bauteile oder von hochohmigen Bauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung oder anderer Blanks besitzen.

Die Bestimmung des spezifischen Widerstandes erfolgt sinnvollerweise in zwei Schritten: Zuerst wird der Widerstand an der inneren Schnittfläche einer Seitenfläche entlang einer
45 vertikalen Linie punktweise bestimmt. Damit wird geprüft, an welchen Höhenkoordinaten der

Ingots die für einen oder auch mehrere Arten von Finalprodukten den geforderten spezifischen Widerstand erreicht. Nach dem Herausschneiden horizontaler Scheiben aus dem Ingot kann an Proben, die benachbart zum für das Finalprodukt ausgewählten Flächenbereich geschnitten wurden, der spezifische Widerstand zusätzlich in höherer Genauigkeit in Form eines Flächenscans über die Probe bestimmt werden. Es ist aber auch eine flächige rasternde Messung des spezifischen Widerstandes über den gesamten interessanten Flächenbereich der Scheibe möglich, um den Mittelwert und auch die Schwankungsbreite der Messwerte innerhalb der Scheibe anzugeben. Analog zum letzteren Fall ist dies auch direkt am auszuliefernden Blank möglich. In den meisten Fällen ist dieser Aufwand jedoch nicht erforderlich.

Die für die Messung in Frage kommenden Methoden bzw. Geräte unterscheiden sich im Wesentlichen nur darin, welcher Widerstandsbereich erwartet und ob eine flächig rasternde Aufnahme der Messwerte benötigt wird. So kann die Messung z.B. offline und punktweise oder rasternd im Bereich bis 30 Ωcm mit einem Wirbelstrom-Messverfahren erfolgen (z.B. mit dem Messgerät RT 100 der Fa. Semilab/Ungarn) oder punktweise oder rasternd mit einem 4-Spitzen-Messverfahren erfolgen (z.B. des Automatic Four-Point Probe, Model 280SI Series der Fa. Four Dimensions Inc./ Hayward, CA, USA zur Vermessung zuvor definiert hergestellter geeigneter Probengeometrien oder das 4PP-System für Ingots der gleichen Firma).

Die Fig. 3 zeigt eine Fotografie der Draufsicht auf eine aus dem Ingot geschnittene Scheibe in mittlerer Ingothöhe. Obwohl in diesem Fall die Seitenflächen bereits abgetrennt wurden, ist ein multikristalliner Bereich (B) zu sehen, der vom Rand her in Richtung des quasimonokristallinen Zentrums (A) eingewachsen ist und in diesem Bild durch eine von Hand eingezeichnete Linie vom quasimonokristallinen Gutbereich separiert ist. In das quasimonokristalline Zentrum (A) sind drei runde Blanks unterschiedlichen Durchmessers exemplarisch eingezeichnet.

Die in Fig 3 eingezeichnete Probe ist repräsentativ für verschiedenen Probengeometrien und Probenpositionen. Diese kann für die o.g. Widerstandsmessungen, Transmissionsmessungen, FTIR-Messungen oder zur Verunreinigungsbestimmung (AAS, GDMS, ICP-MS, ...) verwendet werden.

Innerhalb des nach visueller Betrachtung her quasimonokristallinen Gutbereiches wird nun versucht, ein möglichst großes Volumen für Enderzeugnisse nutzbar zu machen. Dazu muss der quasimonokristalline Gutbereich tiefgehend untersucht werden, ob nicht die Lage und vor allem lokale starke Konzentrationen von Clustern von Versetzungen und Kleinwinkelkorngrenzen, Fremdkörner oder Zwillingsgrenzen bestimmte Bereiche für die vorgesehene Nutzung unbrauchbar machen. Im Ergebnis dieser weiter unten beschriebenen Untersuchungen muss die Größe und die Position der aus einer Scheibe gewinnbaren Blanks endgültig festgelegt werden.

Derartige Scheiben – insbesondere ihr quasimonokristalliner Bereich - werden nun hinsichtlich des Gehalts, der Verteilung und Qualitätsrelevanz einer ersten Gruppe von

Kristalldefekten, bekannt als „Versetzungscluster“, „Versetzungsagglomerationen“, „Anhäufungen von Kleinwinkelkorngrenzen“ oder dergleichen beurteilt. Diese Gruppe wurde im vorangegangenen Text und wird im folgenden Text als „Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen“ bzw. einfach nur als Versetzungscluster oder Cluster bezeichnet.

5 Die Beurteilung dieser ersten Gruppe an Kristalldefekten basiert auf nachfolgend dargestellten Zusammenhängen und ist wie folgt zu beschreiben:

VGF-Mono-Silizium-Material, welches im Ergebnis der gerichteten Erstarrung entsteht, enthält eine mittlere Konzentration von isolierten Versetzungen zwischen größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ und kleiner als $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$, typischerweise zwischen 10^3 cm^{-2} und 10^5 cm^{-2} . Hierin unterscheidet sich VGF-Mono-Silizium vom idealen monokristallinen Silizium, hergestellt z.B. mit dem Czochralski- oder dem Floating Zone-Verfahren. Mit letztgenanntem Verfahren hergestelltes Silizium liegt im Versetzungsgehalt üblicherweise unter 10^2 cm^{-2} und ist typischerweise sogar ganz oder nahezu frei von Versetzungen. Allerdings kann auch monokristallines Silizium aus dem Czochralski- oder dem Floating Zone-Verfahren sehr hohe Konzentrationen an Versetzungen infolge Versetzungsmultiplikation aufweisen, falls es beim Kristallisationsprozess zu Störungen kommt. Solches Material ist aber untypisch. Es entspricht nicht den Spezifikationsanforderungen der Einsatzgebiete nach diesem Verfahren hergestellten Materials, wird typischerweise recycelt und ist vor allem wegen der damit dann verbundenen sehr hohen mechanischen Spannungen auch schwer zu bearbeiten (Czochralski und Floating Zone Kristalle mit lokal hohen Versetzungsdichten reißen leicht).

Solange die Versetzungen isoliert verlaufen, d.h. solange sie nicht teilweise zu Versetzungslinien, Kleinwinkelkorngrenzen und Anhäufungen davon angeordnet sind, ist die lokale Orientierung des Kristallgitters durch das Vorhandensein der Versetzungen makroskopisch nicht maßgeblich beeinflusst. Das optische Erscheinungsbild einer mechanisch bearbeiteten, geschliffenen oder polierten Werkstückoberfläche von quasimonokristallinen Silizium-Werkstücken unterschiedlichster Versetzungskonzentration unterscheidet sich nicht. Transmissions- und Reflexionsverhalten sind identisch.

Anders ist dies, wenn sich Versetzungen während der Kristallisation oder auch während der Abkühlung zu Versetzungslinien und Anhäufungen von Versetzungslinien, den schon genannten Versetzungsclustern, arrangieren. Die linienhaft angeordneten Versetzungen können sich auch zu Kleinwinkelkorngrenzen ausweiten. Letztere umschließen dann Kristallbereiche, welche gegenüber der restlichen Matrix des Werkstücks eine signifikante Verkippung von einigen Bogenminuten bis, im Extremfall, einigen Grad aufweisen können, sogenannte Subkörner. Typischerweise liegen in Versetzungsclustern dieser Art viele derart verkippte kleine und kleinste Subkörner benachbart vor, wobei die Abstände und Dimensionen vom μm - bis zum cm-Bereich reichen können.

Bereiche größerer Verkippung (Subkörner mit einem Verkippungswinkel von größer als ca. 20°) sind im optischen Erscheinungsbild Fremdkörnern vergleichbar und können visuell mit unbewaffnetem Auge und unter guter Beleuchtung an der mechanisch geeignet bearbeiteten Oberfläche erkannt werden, falls sie ausreichend groß sind. Sie stellen eine zweite Gruppe von Kristallfehlern in VGF-Mono-Silizium dar. Auch die dritte Gruppe von

Kristallfehlern in VGF-Mono-Silizium, die Zwillingsgrenzen, sind wie die zweite Gruppe visuell erkennbar.

Wichtig bei der visuellen Detektion ist, dass der Einstrahlwinkel der Beleuchtung zur zu beurteilende Fläche den Winkelbereich von 10° bis 75° überstreicht und sich die Lichtquelle azimuthal in 10° -Schritten die zu beurteilende Fläche über 360° umläuft. Die Betrachtungsrichtung der zu beurteilenden Fläche durch den Beurteiler muss von gegenüber der Einstrahlrichtung sein und denselben Einstrahlwinkelbereich von 10° bis 75° überstreichen. Zusätzlich zur Betrachtungsrichtung von genau gegenüber der Einstrahlrichtung der Lichtquelle muss ein azimuthalen Betrachtungswinkelbereich von -90° bis $+90^\circ$ zur Betrachtungsrichtung überstrichen werden. Geschliffene Oberflächen eignen sich dafür, besser sind sandgestrahlte Oberflächen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass eine grob geschliffene, durch Drahttrennlappen oder an einer Bandsäge typischerweise erreichte Oberflächenqualität zur Beurteilung auch ausreicht. Bereiche größerer Verkipfung können aber auch sehr klein sein und sich damit der visuellen Erkennbarkeit entziehen. Diese sehr kleinen Defekte sind in den entsprechenden nachfolgend definierten Materialklassen nicht umfasst. Diese kleinen nicht detektierbaren und die größeren detektierbaren Fremdkörner, Zwillingsgrenzen bzw. Bereiche größerer Verkipfung befinden sich immer in einer quasimonokristallinen Matrix. Quasimonokristalline Matrix ist definiert als ein quasimonokristalliner Bereich, der ein Fremdkorn allumfänglich einbettet.

Im Ergebnis der visuellen Evaluierung erfolgt die Materialklassifizierung hinsichtlich Fremdkörnern in 5 Klassen:

Klasse FK1: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material keine Fremdkörner aufweist.

Bestimmungskriterium: Sichtbarkeit in der Prüfoberfläche. Die Prüfoberfläche ist entweder die Scheibenoberfläche oder der Blankoberfläche, die an Finalbauteilen geringer Dicke in Richtung der Belastung bzw. des chemischen Angriffs zeigt (funktionale Fläche).

Geringe Dicke bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das als Platte vorliegende Blank bzw. die aus dem Ingot herausgeschnittene Scheibe eine Dicke von mindestens 5 mal geringer als seine größte Flächendimension hat.

Klasse FK2: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material maximal 1 Fremdkorn je dm^2 in einer Größe kleiner als 50 mm^2 aufweist.

Bestimmungskriterium: Sichtbarkeit in der Prüfoberfläche. Die Prüfoberfläche ist entweder die Scheibenoberfläche oder der Blankoberfläche, die am Finalbauteil in Richtung der Belastung bzw. des chemischen Angriffs zeigt (funktionale Fläche). Die am Finalbauteil vorliegende Richtung der Belastung bzw. des chemischen Angriffs bedeutet die Seite des Bauteils, die

der Belastung ausgesetzt ist wie z.B. die Fläche, die sich in der Nähe eines Plasmas befindet oder die reaktiven Gasen ausgesetzt ist.

Die Größe „Anzahl Fremdkorn je dm^2 “ bedeutet die Flächendichte von Fremdkörnern auf der bewerteten Oberfläche.

5

Klasse FK3: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material maximal 2 Fremdkörner je dm^2 in einer Größe kleiner als 50 mm^2 aufweist,

10

Bestimmungskriterium: Sichtbarkeit in der Prüfoberfläche. Die Prüfoberfläche ist entweder die Scheibenoberfläche oder in einer der Bewertung zugänglichen Blankoberfläche.

15

Die einer Bewertung zugängliche Blankoberfläche ist die Außenfläche eines Blanks, durch die geeignete Messverfahren Aufschluss geben über eine für das Volumen repräsentative Oberflächenqualität bzw. die nach der Finalbearbeitung erreichbare Oberflächenqualität.

20

Klasse FK4: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material maximal 5 Fremdkörner je dm^2 in einer Größe kleiner als 50 mm^2 aufweist.

25

Bestimmungskriterium: Sichtbarkeit in der Prüfoberfläche. Die Prüfoberfläche ist entweder die Scheibenoberfläche oder in einer der Bewertung zugänglichen Blankoberfläche.

30

Klasse FK5: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material Fremdkörner ohne zahlenmäßige Begrenzung jedoch mit einer Größe von je kleiner als 50 mm^2 aufweist.

35

Bestimmungskriterium: Sichtbarkeit in der Prüfoberfläche. Die Prüfoberfläche ist entweder die Scheibenoberfläche oder in einer der Bewertung zugänglichen Blankoberfläche.

Die für die Bestimmung von Fremdkörnern an der jeweiligen Prüffläche vorgeschriebene Methode eignet sich auch zur Bestimmung von Zwillingsgrenzen. Eine Zwillingsgrenze ist definiert als kohärente Korngrenze, vorzugsweise als $\Sigma 3$ -Korngrenze.

40

Im Ergebnis der visuellen Evaluierung erfolgt die Materialklassifizierung hinsichtlich Zwillingsgrenzen in 5 Klassen:

Die genannten Bestimmungskriterien für Fremdkörner in jeder Klasse 1-5 gelten analog für Zwillingsgrenzen der Klassen 1-5.

45

- 5 Klasse Z1: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material keine Zwillingsgrenzen aufweist
- 10 Klasse Z2: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material maximal 4 Stück Zwillingsgrenzen einer Gesamtlänge von maximal 0,5 m pro dm^2 aufweist.
- 15 Klasse Z3: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material maximal 10 Stück Zwillingsgrenzen mit einer Gesamtlänge von 1,4 m pro dm^2 aufweist.
- 20 Klasse Z4: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material maximal 100 Stück Zwillingsgrenzen mit einer Gesamtlänge von 14 m pro dm^2 aufweist.
- 25 Klasse Z5: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material mehr als 100 Stück Zwillingsgrenzen pro dm^2 aufweist.
- 30 Visuell überhaupt nicht auffallend sind alle Versetzungscluster mit Subkörnern oder Bereichen von nur geringer Verkippung, unabhängig von deren Größe. Sie stellen jedoch strukturelle Inhomogenitäten dar, welche in reflektiven oder transmittiven optischen Bauelementen bei zu hoher Konzentration deren Funktion beeinträchtigen. Auch in anderen aus VGF-Mono-Silizium-Material fertigen Produkten, wie Elektrodenplatten (auch als
- 35 Showerhead oder Electrode Plate bezeichnet oder Gas Distribution Plate bezeichnet) in Plasmaätzenanlagen oder Platten zur Verteilung von Gasen in CVD-Anlagen (Chemical Vapour Deposition) und anderen in der Halbleiterindustrie zur Prozessierung von Halbleitern oder Halbleiterbauelementen benötigten Bauteilen, können diese Cluster unerwünscht sein und sind in Bezug auf ihren Flächenanteil an der Gesamtfläche des Bauteils zu beurteilen. Es ist
- 40 daher erforderlich, schon am nur teilbearbeiteten Werkstück bzw. Rohling den Gehalt solcher Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen zu erfassen, um auf Basis dieser Erfassung eine geeignete Zuteilung durchführen zu können.
- 45 Da eine direkte, visuelle Erfassung der Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen innerhalb des VGF-monokristallinen Kristallvolumens wie

- beschrieben nicht sicher möglich ist, muss die Erfassung indirekt erfolgen. Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine flächige Bestimmung der Ladungsträgerlebensdauer (oder einer damit korrelierenden physikalischen Größe) bei Silizium und anderen Halbleitermaterialien wie Germanium, Galliumarsenid bzw. anderen
- 5 sogenannten Verbindungshalbleitern ein sehr einfaches, schnelles und zerstörungsfreies Verfahren ist, um daraus eine prognostizierte Standzeit oder den Verschleiß (Materialabtrag durch Ätzgaseinwirkung oder Generierung störender Partikel) der Funktionsbauteile unter Betriebsbedingungen grob zu bewerten.
- 10 Bereiche mit lediglich isolierten Versetzungen(optisch unkritisch) lassen sich so von solchen mit Versetzungsklustern (optisch kritisch und bei bestimmten elektrischen Anwendungen kritisch) unterscheiden. Die Messtechnik, eigentlich zur Bewertung der elektrischen Qualität von Solarsilizium bzw. zur Bestimmung des erreichbaren Wirkungsgrades von Solarzellen entwickelt, kann mit dem hier beschriebenen Verfahren zur Bewertung der strukturellen
- 15 Qualität von mono oder quasimonokristallinem Silizium genutzt werden. Somit stehen einfache, kostengünstige und rasch auszuführende Verfahren zur Bewertung zur Verfügung.

Hierbei wird die Oberfläche des zu untersuchenden Werkstücks mit beispielsweise folgenden Verfahren untersucht: μ -PCD (**m**icrowave-detected **P**hoto-**C**onductance **D**ecay measurement), MWT (**M**icrowave **D**etected **P**hotoconductivity), PL (**P**hotolumineszenz), oder ähnlichen rasternden oder bildgebenden Messtechniken. Für alle diese Messverfahren gibt es bereits Hersteller kommerzieller Messgeräte wie z.B. die Fa. Semilab /Ungarn, die Fa. Freiberg Instruments /Deutschland oder die Fa. Hennecke /Deutschland.

20

- 25 Alle diese Messtechniken ermitteln einen Wert, welcher der Ladungsträgerlebensdauer im Bereich der Oberfläche proportional ist. Hierbei ist die räumliche Auflösung der jeweiligen Messtechniken unterschiedlich; sie kann von einigen μm bis einigen mm reichen. In der Nähe eng benachbarter Versetzungslinien – d.h. im Bereich von Versetzungsklustern – sinkt die Ladungsträgerlebensdauer stark ab, da die Versetzungslinien oder die
- 30 Kleinwinkelkorngrenzen Orte sehr hoher Ladungsträgerrekombination darstellen und die Abstände der Versetzungslinien die Diffusionslänge der Ladungsträger unterschreitet. Einzige Bedingung an das Material ist, dass keine anderen Rekombinationsmechanismen die Rekombination an den Versetzungslinien dominant überlagern dürfen. Das heißt, eine massive Kontamination z.B. mit im Volumen gleichmäßig verteilten metallischen
- 35 Verunreinigungen verhindert diese Art der Erfassung von Versetzungsklustern. Insbesondere Übergangsmetalle wie Fe, Cr, Co, Ni, Ti und dergleichen sollten eine Konzentration von 0,1 ppm nicht überschreiten.

Weiter kommt einer effizienten Anwendung des Verfahrens zugute, dass einmal vorliegende

40 Versetzungskluster im VGF-Mono-Silizium-Material sich im Verlauf der gerichteten Erstarrung immer weiter fortpflanzen und ausbreiten, nie aber verschwinden oder sich auflösen. Es genügt also für eine einfache Klassifikation, die Seite des Werkstücks zu untersuchen, welche zuletzt erstarrt ist. Dies entspricht die Vermessung der auf Bild 3 gezeigten Gesamtfläche bzw. im Minimum des in diesem Bild markierten

45 quasimonokristallinen Bereiches A.

Die Bewertung bzw. Klassifikation der einer Untersuchung zugänglichen Seite eines quaderförmigen, runden, ringförmigen oder anders geformten Blanks erfolgt nach dem Flächenanteil von gefundenen Versetzungsclustern. Die Ermittlung dieses Flächenanteils erfolgt mittels Bildauswertung der flächigen Aufnahmen (Rastermessungen oder Kameraaufnahmen, je nach Messtechnik) einzelner Seiten des Werkstücks (unter Umständen nur der zuletzt erstarrten Seite). Die Messwerte für die Ladungsträgerlebensdauer im Bereich der Versetzungscluster liegen dabei deutlich unter dem Mittel der Messwerte außerhalb der Versetzungscluster. Absolutwerte und Auflösung hängen zwar von der gewählten Messtechnik, der Art der mechanischen Oberflächenbearbeitung, der elektrischen Leitfähigkeit des Materials und dem Gehalt an metallischen Verunreinigungen ab, grundsätzlich heben sich aber die Bereiche von Versetzungsclustern immer durch deutlich geringere Messwerte von den unbelasteten Bereichen ab. Es können dann z.B. über die Definition eines Schwellenwerts für die Ladungsträgerlebensdauer oder einer mit dieser Ladungsträgerlebensdauer korrelierten Messgröße Flächenanteile von Bereichen mit Versetzungsclustern von solchen Bereichen ohne Versetzungsclustern getrennt bzw. flächenanteilmäßig quantifiziert werden.

Nachfolgende Beschreibung des prinzipiellen Vorgehens basiert auf der μ PCD-Methode.

Die Figuren 4a und 4c zeigen jeweils PL-Aufnahmen und die Figuren 4b und 4d zeigen jeweils das μ -PCD-Mapping einer jeweils sägerauen Waferoberfläche von quasimonokristallin-versetzungsfreiem CZ-Material (Fig. 4a und Fig. 4b) und VGF-Monoversetzungsbehaftetem Silizium (Fig. 4c und Fig. 4d). In beiden Fällen liegen keine Versetzungscluster vor (Defektflächenanteil 0%). Die Materialien zeigen sich sehr ähnlich.

Der Farbverlauf bei den μ PCD-Aufnahmen liegt an Dickenschwankungen des drahttrenngeläpften Wafers und hat nichts mit Qualitätsunterschieden zu tun. Diese Bilder sollen lediglich demonstrieren, dass der Defekttyp Einzelversetzung sich mit den benannten Messverfahren nicht bestimmen lässt und dies für die Qualitätsbewertung entsprechend vorliegender Erfindung auch nicht erforderlich ist.

Die Fig. 5a zeigt eine PL-Aufnahme und die Fig. 5b zeigt ein μ -PCD-Mapping einer sägerauen Oberfläche von VGF-Mono-Silizium-Materials in der geometrischen Form eines Wafers. Die Probe enthält Versetzungscluster, welche mittels Bildauswertung bzgl. des Flächenanteils auswertbar ist. Der mit Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzte Flächenanteil ist in diesem Fall niedrig.

Die Fig. 6a zeigt eine PL-Aufnahme und die Fig. 6b zeigt ein μ -PCD-Mapping eines VGF-Mono-Silizium-Materials in der geometrischen Form eines Wafers. Der mit Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzte Flächenanteil ist in diesem Fall hoch.

Die Fig. 7 zeigt ein Flächenelement (Prüfoberfläche) eines größeren Blanks als μ -PCD-Flächenbild eine Teilfläche eines IR-Blanks (Blanks zur Verwendung für optische Bauteile

im IR-Spektralbereich im Sinne der vorliegenden Anmeldung), welches aus dem VGF-monokristallinem Bereich A eines Ingots gefertigt wurde.

Die gesamte zu bewertende Fläche des quasimonokristallinen Bereiches A oder des Blanks
 5 wird entweder als Vollbild aufgenommen und ausgewertet oder aus mehreren Einzelbildern
 (z.B. Flächenelementen wie in Fig. 7 gezeigt) zusammengesetzt und ausgewertet. Soll eine
 Aussage über eine konkrete Blankgeometrie getroffen werden im Sinne einer
 Qualitätseinstufung in die weiter unten genannten fünf Klassen C1 bis C5, wird in die
 bewertete Fläche bzw. in das zusammengesetzte Bild eine Kontur (neue Prüfoberfläche)
 10 hineingelegt, innerhalb derer der Flächenanteil an der Gesamtfläche bestimmt wird, der von
 Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorn Grenzen durchsetzt ist.

In der DE 102011056404, deren Inhalt hiermit im Wege der Bezugnahme ausdrücklich mit
 beinhaltet sei, ist auf der Basis des Messverfahrens MDP das Vorgehen der Bestimmung des
 15 Flächenanteiles von Bereichen mit Versetzungsclustern an einer Gesamtfläche beschrieben.
 Dieses Vorgehen ist bei Verwendung der Methode μ -PCD bzw. PL in gleicher Weise
 geeignet.

Konkret wird für ein Pixel der Prüfoberfläche mittels vorgenannten rasternden oder
 20 bildgebenden Messtechniken (bei hochohmigem Material bevorzugt PL) stets die
 Ladungsträgerlebensdauer oder ein mit der Ladungsträgerlebensdauer des Materials
 korrelierter Wert bestimmt. Dies erfolgt auch für alle benachbarten Pixel in einer Teilfläche
 der zu bewertenden Gesamtfläche. Diese Teilfläche kann quadratisch, rechteckig, kreisförmig
 oder elliptisch sein. Aus den in dieser Fläche mit einem Zentrumspixel enthaltenen
 25 vollständig eingeschlossenen Pixeln (angeschnittene Randpixel sind unzulässig) wird ein
 Mittelwertbild erzeugt. Dies kann z.B. aus einer Fläche von 11 x 11 Pixeln, d.h. 121 Pixeln,
 oder einer beliebig definierten Pixelanzahl wie z.B. größer 50 Pixeln oder größer 100 Pixeln
 gewonnen werden. Da in einem Versetzungscluster oder Kleinwinkelkorn Grenzen
 enthaltenden Pixel die Ladungsträgerlebensdauer deutlich geringer ist als in
 30 versetzungsclusterfreien oder kleinwinkelkorn Grenzenfreien Gutbereichen, wird eine
 Differenz zwischen Mittelwert aus der definierten Anzahl an Nachbarpixeln und dem
 Zentrumspixelmesswert gebildet. Überschreitet diese Differenz einen zuvor definierten
 Betrag, wird das Zentrumspixel als Schlechtpixel bewertet. Dieser Schwellenwert ist je nach
 Messverfahren, Bereich des spezifischen Widerstandes des Prüflings und der Dotierung (p-
 35 oder n-leitend) konkret festzulegen. Für mittelohmigem Material und das Messverfahren MDP
 ist z.B. ein Schwellenwert von 0,22 μ s ein geeigneter Wert.

Entsprechend dem in [0059] bis [0062] der in Bezug genommenen DE 102011056404
 40 beschriebenen Vorgehen wird der Clustergehalt in % wie folgt bestimmt:

$$\text{Clustergehalt} = 100\% \frac{\text{Anzahl_Schlechtpixel}}{\text{Anzahl_Schlechtpixel} + \text{Anzahl_Gutpixel}}$$

Durch den Clustergehalt in % in der zu bewertenden Gesamtfläche oder in der hinterlegten Kontur (z.B. der Blankoberfläche oder neuen Prüfoberfläche) wird eine Qualitätseinstufung vorgenommen.

- 5 Je geringer der von Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzte Bereich ist, umso geringer ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von kleinsten, optisch auffallenden Körnern oder Subkörnern abweichender kristallographischer Orientierung.

10 Hochohmiges quasimonokristallines VGF-Silizium-Material für optische Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich, insbesondere im Bereich 1,4 μm bis 10 μm , bevorzugter im Bereich 1,4 μm bis 8 μm , besonders bevorzugter Bereich 2 μm bis 5 μm , oder für Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung wie z.B. Showerheads wird in folgende fünf Qualitätsklassen eingeteilt:

- 15 Klasse C1: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material einen Flächenanteil von 0% Clustern aufweist, der von Versetzungsclustern oder Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzt ist.
- 20 Klasse C2: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material einen Flächenanteil von kleiner oder gleich 25% aufweist, der von Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzt ist.
- 25 Klasse C3: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material einen Flächenanteil von kleiner oder gleich 50% aufweist, der von Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzt ist.
- 30 Klasse C4: Silizium-Material mit Einzelversetzungen im Bereich von größer $1 \times 10^2 \text{ cm}^{-2}$ bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem quasimonokristallinen, versetzungscluster- oder kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen, das auf einer Schnittfläche durch das Material einen Flächenanteil von kleiner oder gleich 80% aufweist, der von Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzt ist.
- 35 Klasse C5: Silizium-Material, das auf einer Schnittfläche durch das Material einen Flächenanteil von kleiner oder gleich 100% aufweist, der von Versetzungsclustern und Kleinwinkelkorngrenzen durchsetzt ist.

40 Bei der Klassifizierung des mono oder quasimonokristallinen Siliziums für Anwendungsgebiete sind die Klassen FK1 bis FK5, Z1 bis Z5 und C1 bis C5 zur Bewertung heranzuziehen.

Je nach Anwendungsfall ist unterschiedliches Materialverhalten unter Einsatzbedingungen zu beobachten und deshalb Material einer bestimmten Klasse auszuwählen.

Ein wichtiges Materialverhalten ist zum Beispiel:

- der flächige Ätzabtrag pro Zeiteinheit (insbesondere z.B. in Plasmaätzenanlagen)
- die Homogenität des Ätzabtrages (insbesondere z.B. in Plasmaätzenanlagen)
- die Partikelfreisetzung unter Einsatzbedingungen (insbesondere z.B. in Plasmaätzenanlagen)
- die Standzeit des Bauteiles

Hinsichtlich der Stärke der Beeinflussung der vorgenannten Materialverhalten wirken die definierten Klassen unterschiedlich stark:

- 10 Klassen Z: vergleichsweise schwach negative Wirkung
Klassen C: vergleichsweise moderat negative Wirkung
Klassen FK: vergleichsweise stark negative Wirkung

15 Unabhängig ob ein nach vorliegender Erfindung bewertetes hochohmiges Silizium-Material in eine der Klassen Z, C oder FK eingruppiert wurde und zur Fertigung von Funktionsbauteilen in Ätzanlagen (egal ob mit oder ohne Plasmaunterstützung), CVD-Anlagen (egal ob mit oder ohne Plasmaunterstützung) oder anderem Equipment zur Prozessierung von Halbleiterbauelementen verwendet wurde, wies es stets bessere Einsatzcharakteristika auf als traditionelles hochohmiges multikristallines Material.

20 Für die Halbleiterfertigung geeignetes hochohmiges quasimonokristallines Silizium-Material aus dem CZ- oder FZ-Verfahren ist dem hochohmigen Silizium-Material nach der vorliegenden Erfindung hinsichtlich seiner Einsatzcharakteristika nur noch schwach überlegen.

25 **Ausführungsbeispiel 1**

In eine G4-Ofenanlage wird ein Tiegel mit Tiegelaufsatz mit einer Gesamthöhe von 760 mm eingebracht. In dem Tiegel befinden sich eine monokristalline oder quasimonokristalline Keimplatte mit einer Länge x Breite von 600 mm x 600 mm und einer Höhe von 40 mm, kristalliner Siliziumrohstoff mit einer Gesamteinwaage von 450 kg. Die Keimplatte wird am Tiegelboden so positioniert, dass umlaufend ein gleichmäßiger Spalt zwischen Keimplatte und Tiegelwand bleibt. Die Ofenanlage besitzt drei Heizzonen: Deckenheizer, Mantelheizer und Bodenheizer. Im unteren Bereich der Anlage befindet sich eine aktive Kühlanordnung, die aus wassergekühlter Kupferplatte und einem darüber sitzenden hochwärmeleitfähigen Graphitblock identischer Geometrieform besteht. Die Kühlanordnung kann über einen Hubmechanismus vertikal verfahren werden und kontaktiert über den Graphitblock die Tiegelauflageplatte. Die wassergekühlte Cu-Platte und der Graphit besitzen je eine Bohrung am Rand, durch die ein Pyrometer direkt von unten auf die Tiegelauflageplatte sehen kann. Dieses Pyrometer dient zur Kontrolle der Keimplattentemperatur. Zu Beginn der Schmelzphase befindet sich die Kühlplatte in der unteren Position, und alle Heizer sind aktiv. Das kristalline Silizium wird von oben her aufgeschmolzen. Ab einer bestimmten Temperatur, die dem Schmelzpunkt des Siliziums entspricht, wird die Kühlplatte teilweise nach oben gefahren und die Leistung des Bodenheizers reduziert. Zu diesem Zeitpunkt hat die Kühlplatte noch keinen Kontakt mit der darüber liegenden Tiegelauflageplatte. Der

Bodenheizer umschließt im komplett nach oben gefahrenen Zustand den Graphitzylinder. Während der Schmelzphase wird am Boden gleichzeitig gekühlt und geheizt, um einerseits den Keim nicht vollständig aufzuschmelzen, aber andererseits Wärmeverluste am Rand des Tiegels zu minimieren. Die Kühlleistung muss den Heizertemperaturen so angepasst sein, dass sich insbesondere beim Ankeimprozess eine ebene Phasengrenze einstellt. Die vom Pyrometer bestimmte Temperatur am Messort unterhalb der Tiegelaufstellplatte durchläuft bei jedem Prozess ein Minimum, welches als Absolutwert bestimmt und gespeichert wird. Über die Temperaturdifferenz zwischen aktuellem Temperaturwert nach Durchlaufen des Minimums und dem zuvor bestimmten Minimum wird die Höhe der Ankeimstelle festgelegt. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz zwischen Messwert und Temperaturminimum von 20 K. Ist diese Differenz erreicht, wird die Kristallisation eingeleitet. Die Ankeimstelle liegt bei einem Keim mit einer Höhe von 40 mm bei dann im Bereich von 15-25 mm über dem Tiegelboden. Um die Kristallisation zu starten, wird die Kühlplatte vollständig an die Tiegelaufstellplatte herangefahren. Über den Kontakt mit der Tiegelaufstellplatte erhöht sich die Wärmeabfuhr nach unten infolge Erhöhung der Kühlleistung von maximal $0,65\text{W}/\text{cm}^2$ auf minimal $1,5\text{W}/\text{cm}^2$ und die Phasengrenze wandert nach oben. Während der Kristallisation werden zusätzlich alle Heizertemperaturen gemäß einem Temperatur-Zeit-Profil verringert. Ist die Kristallisation abgeschlossen, wird die Abkühlphase eingeleitet. Die Abkühlraten betragen maximal 100 K/h.

Danach wird der Ingot aus der Kristallisationsanlage entnommen und vom Tiegel entformt.

Auf einer Bandsäge wird der Ingotboden in einer Dicke von 45 mm abgetrennt. Auf diese Weise wird eine Platte gewonnen, die nach einem Sandstrahlprozess mit geeignetem Material und nachfolgender Reinigung erneut als Keim eingesetzt wird. Vom verbliebenen Ingot werden nun Seitenteile derart abgesägt, dass die entstehende Ingot-Grundfläche auf 630 mm x 630 mm verkleinert ist.

Durch Messung des Verlaufs des spezifischen Widerstandes nach dem 4-Spitzen Messverfahren an einer Probe aus einem Seitenteil entlang der Wachstumsrichtung wird bestätigt, dass der durch die Dotierung vorausberechnete Verlauf auch tatsächlich erreicht wurde.

Der Ingot wird auf eine Seitenfläche gelegt, und es erfolgt ein Deckelschnitt, der das erfahrungsgemäß infolge Segregation mit Verunreinigungen belastete und daher unbrauchbare Material in geeigneter Dicke entfernt. Damit ist sowohl am Boden als auch am Deckel erkennbar, wie groß der quasimonokristalline Bereich im Zentrum des Ingots ist.

Basierend auf diesem Ergebnis und entsprechend den konkreten geometrischen Anforderungen werden Scheiben mit entsprechendem Dickenaufmaß aus dem Ingot herausgeschnitten, die ausreichen, um Blanks für Funktionsbauteile herauszuschneiden.

Unter schräg einfallendem Licht einer Beleuchtungsquelle erfolgt eine Markierung des quasimonokristallinen Bereichs (Zentrumsbereich) der Scheibe. Der außerhalb befindliche Randbereich ist demzufolge der multikristalline Bereich der Scheibe.

Der quasimonokristalline Zentrumsbereich wird nunmehr wie weiter vorn bereits beschrieben genauer untersucht, in welcher Anzahl bzw. an welchem Ort innerhalb der quasimonokristallinen Matrix noch Fremdkörner oder Zwillingsgrenzen vorhanden sein könnten und in welche Klasse FK 1 bis FK5 bzw. Z1 bis Z5 dieser Zentrumsbereich oder entsprechend vorgegebene Areale daraus, die zur Fertigung von hochohmigen optischen Bauteilen oder von hochohmigen Funktionsbauteilen für Anlagen zur Halbleiterprozessierung geeignet sind, eingruppiert werden. Solche hochohmigen optischen Bauteile oder hochohmigen Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung sind beispielsweise Blanks für optische Bauteile (Linsen, Spiegel) oder für Showerheads oder andere Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung. Abmaße solcher Blanks sind z.B. \varnothing 600 mm x 10 mm bzw. \varnothing 540 mm x 10 mm bzw. \varnothing 300 mm x 6 mm bzw. \varnothing 250 mm x 10 mm. Weiterhin wird dieser Zentrumsbereich oder entsprechend vorgegebene Areale daraus, die zur Fertigung von Funktionsbauteilen geeignet erscheinen, mittels rasternden oder bildgebenden Messtechniken (wie MDP, μ -PCD oder PL) untersucht und in die Klassen C1 bis C5 eingeteilt.

Falls nötig wird aus dem quasimonokristallinen Zentrumsbereich auch noch eine Probe herausgeschnitten, um mittels eines 4-Spitzen-Messplatzes den spezifischen Widerstand zu kontrollieren, d.h. zu bestätigen, dass er z.B. innerhalb des geforderten Bereiches von größer als 5 Ω cm liegt.

Entsprechend den Anforderungen an das Blank und anhand des gemessenen spezifischen Widerstandes, der Auswahl eines bezüglich Abmessungen und Klassifizierung (FK1-FK5, Z1-Z5 und C1-C5) geeigneten Bereiches des quasimonokristallinen Zentrumsbereiches A (siehe Beispiel in Fig. 3) für das Blank erfolgt nun das Herausarbeiten des Blanks aus der Scheibe. Die Blankoberfläche entspricht nun einer neu definierten Prüfoberfläche, für die die Klassifizierung gilt.

Sind Blanks für mehrere gleichartige oder verschiedene Bauteile gefordert, wird entsprechend Fig. 1, Fig. 2 und Fig. 3 eine Optimierung vorgenommen, die auf den geometrischen Abmessungen und den lokal unterschiedlichen Klassifizierungsergebnissen der quasimonokristallinen Bereiche entnommener Scheiben basiert.

35 Ausführungsbeispiel 2

In eine G5-VGF-Ofenanlage wird ein Tiegel mit Tiegelaufsatz mit einer Gesamthöhe von 780 mm eingebracht. In den Tiegel wird eine ebene Keimunterlage aus Silizium eingebracht, auf der eine Mehrzahl von Silizium-Keimplatten in einer Schicht angeordnet werden. Die Dicke der Keimunterlage beträgt 5 bis 20mm, wobei 10 bis 20 mm bevorzugt sind. Die Keimplatten werden aus quasimonokristallinen Bereichen vorangegangener Ingots horizontal in einer Dicke von 45mm herausgeschnitten. Die Stoßflächen der Keimplatten oder zusätzlich noch mindestens eine weitere Fläche sind geschliffen. Dabei werden die Stoßflächen benachbarter Keimplatten derart rechtwinklig geschliffen, dass bei Verwendung von drei oder

- mehr Keimplatten die Breite der entstehenden Spalte (von oben betrachtet) möglichst gering ist. Dabei ist von gleichrangiger Bedeutung, dass auch während des Anschmelzens der Keimplatten keine Spalte entstehen. Das heißt, dass auch bei seitlicher (horizontaler) Betrachtung der Keimplatte die geschliffenen Stoßflächen einen rechten Winkel aufweisen.
- 5 Nach dem Schleifen weisen die geschliffenen Flächen (insbesondere die Kantenflächen) eine Rauigkeit von Rz gemäß DIN 4762 von kleiner als $100\mu\text{m}$, bevorzugter kleiner als $10\mu\text{m}$ und besonders bevorzugt kleiner als $5\mu\text{m}$ auf und ist deren Winkligkeit sowohl vertikal betrachtet als auch horizontal betrachtet so gut, dass während des Auslegens der Keimplatten und während des Anschmelzens der Keimplatten entstehende Spalte zwischen unmittelbar
- 10 benachbarten Keimplatten an jeder Stelle kleiner 1 mm , bevorzugter kleiner $0,1\text{ mm}$ und noch bevorzugter kleiner $0,01\text{ mm}$ sind. Durch diese vorgegebene Passgenauigkeit weist das erfindungsgemäß zu züchtende Silizium-Material insgesamt keine an Keimstößen entstehenden Zwillingkörner (Stoßzwillinge) auf.
- 15 Auf die Keimschicht wird kristalliner Siliziumrohstoff einer Gesamteinwaage von 700 kg eingefüllt. Die Keimschicht ist so dimensioniert und auf der Keimaufstellplatte positioniert, dass umlaufend ein Spalt von ca. 20 mm bleibt. Ihre nach oben oder ggf. zusätzlich nach unten zeigende Oberfläche ist in einem Sandstrahlprozess mit geeignetem Material aufgeraut. Darüber und in den Spalt zwischen Keimplatte und Tiegelwand wird polykristalliner
- 20 Siliziumrohstoff gefüllt. Der Si-Rohstoff besitzt mindestens 7N-Reinheit. Um den geforderten Gehalt von maximal $2,5 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ für Donatoren nicht zu unterschreiten und trotzdem n-leitendes Material zu erhalten, muss die Menge an, durch Verschmutzung eingebrachte Akzeptoren in Höhe von $1 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$ durch die Zugabe von 38 mg Phosphor auf 700 kg Si kompensiert werden.
- 25 Die Ofenanlage ist eine Mehrzonenofenanlage mit insgesamt vier temperaturgeregelten Heizzonen: Deckenheizer, Mantelheizer oben, Mantelheizer unten und Bodenheizer. Unter der Tiegelaufstellplatte befindet sich eine aktive Kühleinrichtung. Als Kühlmedium wird gasförmiger Stickstoff verwendet. Die Abmessungen der Kühleinrichtung (Länge, Breite)
- 30 entsprechen mindestens den Abmessungen der Tiegelaufstellplatte. Unterhalb der Tiegelaufstellplatte im randnahen Bereich des Tiegels befindet sich ein Thermoelement zur Kontrolle der Keimplattentemperatur. Dieses Thermoelement wird von unten in einem Schutzrohr in die Kühleinrichtung geführt, welche aus einem gut wärmeleitenden Graphit besteht. Das Schutzrohr stößt von unten an die darüber liegende Graphitplatte. Auf dieser
- 35 Graphitplatte aufliegend befinden sich die Tiegelaufstellplatte aus Graphit und darüber der Tiegel.
- Der Aufschmelzprozess ist wie es Fig. 9 zeigt so gestaltet, dass der Siliziumrohstoff von oben her aufgeschmolzen und die Silizium-Keimplatte nur teilweise angeschmolzen wird. Hierfür
- 40 wird ein Temperaturprofil eingestellt, welches VGF-typisch am Deckenheizer eine höhere Temperatur als am Bodenheizer aufweist. Während der Aufschmelzphase ist der Bodenheizer nur in der Aufheizphase im Betrieb und wird zum Zeitpunkt t_1 , dem Erreichen der der Schmelztemperatur des Siliziums, abgeschaltet, um ein Aufschmelzen des quasimonokristallinen Keimes zu verhindern. Zuvor wird ab dem Erreichen von ca. 1400 C
- 45 am Seitenheizer die Gaskühlung aktiviert. Die Kühlleistung muss den Heizertemperaturen so

angepasst sein, dass sich insbesondere beim Ankeimprozess eine ebene Phasengrenze einstellt. Auch nach Aktivierung der Gaskühlung schmilzt der kristalline Siliziumrohstoff oberhalb der Keimplatte infolge der weiterhin auf einen vordefinierten Temperaturwert gehaltenen Decken- und Seitenheizer weiterhin auf. Die Temperatur an der Messstelle unterhalb der Tiegelaufstellplatte durchläuft bei jedem Prozess ein in Fig. 9 erkennbares Minimum, welches als Absolutwert bestimmt und gespeichert wird. Die Gesamtheizleistung sinkt im gleichen Zeitabschnitt zwangsläufig weiter kontinuierlich ab. An der Temperatur des Thermoelementes bzw. exakter durch die Temperaturdifferenz zwischen aktuellem Messwert und dem zuvor gespeichertem Temperaturminimum, kann die Höhe der Ankeimstelle bestimmt werden. Bei einem Keim mit der Höhe 45 mm liegt die Ankeimstelle idealerweise im Bereich von 25 mm bis 35 mm über dem Tiegelboden. Dies entspricht einer Temperaturdifferenz ΔT zwischen Messwert und Temperaturminimum von 8 K -12 K. Ist diese Differenz zum Zeitpunkt t_2 (siehe Fig 9) erreicht, wird die Kristallisation eingeleitet. Dabei können zwischen Temperaturminimum und Start der Kristallisation mehrere Stunden liegen. Die Kristallisation wird zum einen über eine Erhöhung der Kühlleistung der Gaskühlung und zum anderen über ein geregeltes Temperatur-Zeit-Profil der aktiven Heizer initiiert. Hierbei wird die Kühlleistung rasch erhöht, z.B. von maximal 5 kW (spezifisch betrachtet maximal $0,65 \text{ W/cm}^2$) auf mindestens 15 kW (spezifisch betrachtet maximal $1,5 \text{ W/cm}^2$), um ein Durchschmelzen des Keimes zu verhindern. Die Temperaturen der Heizzonen werden langsam verringert. Die Abkühlraten liegen im Bereich von $-0,4 \text{ K/h}$ bis -15 K/h . Durch entsprechende Wahl der Heizertemperaturen und der Kühlleistung wird eine konvexe Phasengrenze im Zentrum eingestellt, die den polykristallinen Randbereich weiter nach außen drängt bzw. dort ein vertikales kolumnares Wachstum unterstützt. Ist der Ingot fertig kristallisiert, beginnt die Abkühlphase. Während der Abkühlphase werden die Heizer über ein weiteres Temperatur-Zeit-Profil geregelt. Die Abkühlraten betragen -10 K/h bis -80 K/h .

Danach wird der Ingot aus der Kristallisationsanlage entnommen und vom Tiegel entformt.

Auf einer Bandsäge wird der Ingotboden in einer Dicke von 45 mm abgetrennt. Auf diese Weise wird eine Platte gewonnen, die nach einem Sandstrahlprozess mit geeignetem Material und nachfolgender Reinigung erneut als Keim eingesetzt werden kann. Vom verbliebenen Ingot werden nun Seitenteile derart abgesägt, dass die entstehende Ingot-Grundfläche auf $780 \text{ mm} \times 780 \text{ mm}$ verkleinert ist.

Durch Messung des Verlaufs des spezifischen Widerstandes an einem Seitenteil entlang der Wachstumsrichtung wird bestätigt, dass der durch die Dotierung vorausberechnete Verlauf auch tatsächlich erreicht wurde. Der Ingot wird auf eine Seitenfläche gelegt, und es erfolgt ein Deckelschnitt, der das erfahrungsgemäß infolge Segregation mit Verunreinigungen belastete und daher unbrauchbare Material in geeigneter Dicke entfernt. Damit ist sowohl am Boden als auch am Deckel erkennbar, wie groß der quasimonokristalline Bereich im Zentrum des Ingots ist.

Basierend auf diesem Ergebnis und entsprechend den konkreten geometrischen Anforderungen werden Scheiben mit entsprechendem Dickenaufmaß aus dem Ingot

herausgeschnitten, die ausreichen, um aus ihrem quasimonokristallinen Volumen Blanks für Funktionsbauteile für Anlagen für die Halbleiterprozessierung (insbesondere zur Herstellung von sog. Showerheads) herauszuschneiden.

- 5 Unter schräg einfallendem Licht einer Beleuchtungsquelle erfolgt eine Markierung des quasimonokristallinen Bereichs (Zentrumsbereich) der Scheibe. Der außerhalb befindliche Randbereich ist demzufolge der multikristalline Bereich der Scheibe.

Der quasimonokristalline Zentrumsbereich wird nunmehr wie weiter vorn bereits beschrieben
10 genauer untersucht, in welcher Anzahl bzw. an welchem Ort innerhalb der quasimonokristallinen Matrix noch Fremdkörper oder Zwillingsgrenzen vorhanden sein könnten und in welche Klasse FK 1 bis FK5 bzw. Z1 bis Z5 dieser Zentrumsbereich oder entsprechend vorgegebene Areale daraus, die zur Fertigung von hochohmigen optischen
15 Bauteilen oder von hochohmigen Funktionsbauteilen für Anlagen zur Halbleiterprozessierung geeignet sind, eingruppiert werden. Solche hochohmigen optischen Bauteile oder hochohmigen Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung sind beispielsweise Blanks für runde bzw. hochohmige optischen Bauteile (z.B. Spiegel, Linsen) oder hochohmige Funktionsbauteile für Anlagen zur Halbleiterprozessierung (insbesondere Showerheads) der Abmaße \varnothing 600 mm x 10 mm bzw. \varnothing 540 mm x 10 mm bzw.
20 \varnothing 300 mm x 6 mm bzw. \varnothing 250 mm x 10 mm.

Weiterhin wird dieser Zentrumsbereich oder entsprechend vorgegebene Areale daraus, die zur Fertigung von Funktionsbauteilen geeignet erscheinen, mittels rasternden oder bildgebenden Messtechniken (wie MDP, μ -PCD oder PL) untersucht und in die Klassen C1 bis C5
25 eingeteilt.

Falls nötig wird aus dem quasimonokristallinen Zentrumsbereich auch noch eine Probe herausgeschnitten, um mittels eines 4-Spitzen-Messplatzes den spezifischen Widerstand zu kontrollieren, d.h. zu bestätigen, dass er z.B. innerhalb des geforderten Bereiches von größer
30 als 5 Ω cm liegt.

Entsprechend den Anforderungen an das Blank und anhand des gemessenen spezifischen Widerstandes, der Auswahl eines bezüglich Abmessungen und Klassifizierung (FK1-FK5, Z1-Z5 und C1-C5) geeigneten Bereiches des quasimonokristallinen Zentrumsbereiches
35 A (siehe Beispiel in Fig. 3) für das Blank erfolgt nun das Herausarbeiten des Blanks aus der Scheibe. Die Blankoberfläche entspricht nun einer neu definierten Prüfoberfläche, für die die Klassifizierung gilt.

Sind Blanks für mehrere gleichartige oder verschiedene Bauteile gefordert, wird entsprechend
40 Fig. 1, Fig. 2 und Fig. 3 eine Optimierung vorgenommen, die auf den geometrischen Abmessungen und den lokal unterschiedlichen Klassifizierungsergebnissen der quasimonokristallinen Bereiche entnommener Scheiben basiert.

Das quasimonokristalline Si-Material, das in der geometrischen Form eines Blanks wie vorstehend beschrieben gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und charakterisiert wird, ist insbesondere für

- 5 a) als Blank für optische Bauteile oder Bauelemente für Anwendungen im infraroten Spektralbereich, insbesondere im Bereich 1,4 μm bis 10 μm , bevorzugter im Bereich 1,4 μm bis 8 μm , besonders bevorzugter Bereich 2 μm bis 5 μm . Derartige Bauteile oder Bauelemente können sein:
Abbildende Bauelemente, wie beispielsweise Linsen, Spiegel, Prismen oder Scheiben, die weiterhin auch mit reflektierenden oder diffraktiven Strukturen oder
10 Beschichtungen versehen sein können.
- b) als Blank für Bauteile zur Verwendung in Anlagen zur Halbleiterprozessierung. Ein Beispiel für ein solches Bauteil ist eine Elektrodenplatte (auch als Showerhead oder Electrode Plate oder Gas Distribution Plate bezeichnet), wie sie
15 in der Halbleiterprozessierung beispielsweise zur Verteilung von Gasen in Plasmaätzenanlagen, Plasmareinigungsanlagen oder in CVD-Anlagen (Chemical Vapour Deposition) verwendet wird, wie beispielsweise in der US 2005/0173569 A1 oder US 2001/0076401 A1 offenbart, deren gesamter Inhalt diesbezüglich hiermit im Wege der Bezugnahme mit aufgenommen sei.
- 20 Zusammenfassend wird somit ein Blank, wie vorstehend beschrieben, ein Verfahren zu dessen Herstellung, wie vorstehend beschrieben, sowie dessen Verwendung für optische Bauteile aus quasimonokristallinem Silizium für Anwendungen im infraroten Spektralbereich, insbesondere im Bereich 1,4 μm bis 10 μm , bevorzugter im Bereich 1,4 μm bis 8 μm , besonders bevorzugter Bereich 2 μm bis 5 μm und für Bauteile aus quasimonokristallinem
25 Silizium in Anlagen zur Prozessierung von Halbleitern, wie vorstehend beschrieben, offenbart.

Bezugszeichenliste

	1	Vorrichtung zum gerichteten Erstarren
	2	Behälter
5	3	Boden
	4	Seitenwand
	5	Längsrichtung
	6	Silizium-Schmelze
	10	Keimschicht
10	11	Keimplatte
	12	Spalt
	13	Keimunterlage
	14	Tiegelaufstellplatte
	15	Kühleinrichtung / Gaskühler
15	16	Thermoelement mit Schutzrohr
	17	Bodenheizer
	d	Abstand zwischen Ort des Thermoelements 16 und der Mitte des Behälters 2

20

5

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Blanks aus quasimonokristallinem Silizium mit einer vorbestimmten Dicke aus einem Silizium-Ingots, für optische Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich oder für Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung, insbesondere für Showerheads, mit den folgenden Schritten:
10 Bereitstellen eines Behälters (2) zur Aufnahme einer Silizium-Schmelze (6) mit einem Boden (3) und mindestens einer Seitenwand (4);
Anordnen einer Keimschicht (10) am Boden des Behälters;
Bereitstellen der Silizium-Schmelze (6) im Behälter unter Anschmelzen der
15 Keimschicht; und
gerichtetes Erstarren der Silizium-Schmelze in dem Behälter zu dem Silizium-Ingots; wobei
nach Abkühlung des Silizium-Ingots und dessen Entformung aus dem Schmelztiegel ein Bodenabschnitt, Mantelabschnitt und oberer Abschnitt des Silizium-Ingots abgetrennt
20 werden, um einen Ingotskern zu erhalten;
der spezifische Widerstand des Ingotskerns in Abhängigkeit von dessen Höhenkoordinate an einer seiner Außenseiten gemessen wird, um einen brauchbaren Höhenbereich zum Heraustrennen eines Blanks festzulegen;
eine monokristalline Prüfoberfläche auf der Oberfläche des Ingotskerns oder einer von diesem horizontal abgetrennten Scheibe festgelegt wird, die gleich dick oder dicker als die vorbestimmte Dicke des herzustellenden Blanks ist;
25 die Prüfoberfläche hinsichtlich Gehalt, Verteilung und/oder Qualitätsrelevanz von zumindest einer der Größen: Fremdkörnern, Zwillingsgrenzen oder Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen geprüft und bewertet wird;
30 das Blank oder ein für Blanks geeignetes Volumen aus dem quasimonokristallinen Bereich der Scheibe so herausgetrennt wird, dass das herausgetrennte Blank oder das für Blanks geeignete Volumen in Bereichen auf seiner Ober- oder Unterseite, die keine Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten, eine Konzentration von Einzelversetzungen im Bereich von größer 1×10^2 bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ aufweist
35 und wobei das herausgetrennte Blank einen spezifischen Widerstand von größer als $5 \Omega\text{cm}$ aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Blank oder das für Blanks geeignete Volumen so aus dem quasimonokristallinen Bereich der Scheibe herausgetrennt wird, dass auf seiner
40 Ober- oder Unterseite zusätzlich zu den Bereichen, die keine Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten, weiterhin Bereiche enthalten sind, die Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten und weder visuell erkennbaren Zwillingsgrenzen(Klasse Z1) noch visuell erkennbaren Fremdkörner(Klasse FK1) enthalten.

45

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei auf der Ober- oder Unterseite des Blanks oder des für Blanks geeigneten Volumens Fremdkörner einer Größe kleiner 50 mm^2 und/oder Zwillingsgrenzen enthalten sind.
- 5 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei auf der Ober- oder Unterseite des Blanks oder des für Blanks geeigneten Volumens eine Kombination der Klasse des Fehlers Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen (Klasse C1 bis Klasse C5) mit einer Klasse des Fehlers Fremdkörner (Klasse FK2 bis Klasse FK5) oder einer Klasse des Fehlers Zwillingsgrenzen (Klasse Z2 bis Klasse Z5) vorgesehen
10 sind.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei auf der Ober- oder Unterseite des Blanks oder des für Blanks geeigneten Volumens Kombinationen aller
15 drei Klassen der Fehler aus Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen (Klasse C1 bis Klasse C5), Fremdkörnern (Klasse FK1 bis Klasse FK5) und Zwillingsgrenzen (Klasse Z1 bis Klasse Z5) vorgesehen sind.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, weiterhin umfassend die Schritte:
20 Anordnen einer ebenen Keimunterlage (13) auf einem Boden (3) des Behälters (2), um diesen vollständig zu bedecken; und
Anordnen der Keimschicht (10) auf einer Oberseite der Keimunterlage (13); wobei
25 zumindest die Oberseite der ebenen Keimunterlage (13) bearbeitet ist, insbesondere der Qualität nach einem Sägeschnitt entspricht oder plan geschliffen ist, um eine ebene Oberfläche auszubilden, auf welcher die Keimschicht (10) ohne Ausbildung von Hohl- oder Zwischenräumen angeordnet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Keimschicht (10) als einstückige Keimplatte
30 ausgebildet ist, die die Keimunterlage (13) auf dem Boden (3) des Behälters (2) im Wesentlichen vollständig bedeckt, oder wobei die Keimschicht (10) aus einer Mehrzahl von Keimplatten (11) ausgebildet wird, die unmittelbar aneinander angrenzend auf der Keimunterlage (13) auf dem Boden (3) des Behälters (2) angeordnet werden, um die Keimunterlage (13) auf dem Boden (3) des Behälters (2) im Wesentlichen vollständig zu bedecken.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Mehrzahl von Keimplatten (11) aus einem Silizium-Ingots herausgetrennt werden, der in einem vorhergehenden Prozess durch gerichtetes Erstarren einer Silizium-Schmelze nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wurde.
- 40 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die Flächen der auf der ebenen Keimunterlage angeordneten Mehrzahl von Keimplatten (11) komplett oder teilweise geschliffen sind und eine Rauigkeit von Rz gemäß DIN 4762 von kleiner als $100 \mu\text{m}$, bevorzugter kleiner als $10 \mu\text{m}$ und besonders bevorzugt kleiner als $5 \mu\text{m}$ aufweisen und wobei deren Winkligkeit so gut ist, dass entstehende Spalte (12) zwischen unmittelbar benachbarten

Keimplatten an jeder Stelle kleiner 1 mm, bevorzugter kleiner 0,1 mm und noch bevorzugter kleiner 0,01 mm sind.

- 5 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Temperatur des Behälters (2) oder der darin aufgenommenen Silizium-Schmelze (6) mit Hilfe eines Temperatur-Sensors (16), insbesondere mit Hilfe eines Thermoelementes überwacht und gesteuert wird, die außermittig in einer Tiegelaufstellplatte (14) angeordnet ist, auf welcher der Behälter (2) angeordnet ist.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Tiegelaufstellplatte (14) aus Graphit ausgebildet ist und wobei der Temperatur-Sensor (16) in einer radialen Entfernung vom Zentrum des Tiegelboden, die der Hälfte des Durchmessers des Behälters (2), sofern dieser rund ausgebildet ist, oder die der Hälfte einer Kantenlänge des Behälters (2) entspricht, sofern dieser eine quadratische Grundfläche aufweist, insbesondere mit einer Toleranz von
15 +30mm und -100mm.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei der Behälter (2) mittels eines Bodenheizers zum Heizen des Bodens (3) des Behälters (2), mittels zumindest einen Mantelheizers zum Heizen von Seitenflächen des Behälters (2) und eines Deckelheizers zum Heizen eines
20 oberen Endes des Behälters (2) geheizt wird und wobei die Temperatur des Behälters (2) oder der darin aufgenommenen Silizium-Schmelze (6) gesteuert wird, indem
- der Bodenheizer bis zum Erreichen der Schmelztemperatur des Siliziums betrieben wird,
 - der Bodenheizers bei Erreichen der Schmelztemperatur des Siliziums abgeschaltet
25 wird, während der Mantelheizer und Deckelheizer weiterhin betrieben werden und gleichzeitig ein Bodenkühler mit einer Kühlleistung von maximal $0,65\text{W}/\text{cm}^2$ zugeschaltet wird, und
 - eine Kristallisationsphase der in dem Behälter aufgeschmolzenen Silizium-Schmelze (6) durch Erhöhung der Kühlleistung von maximal $0,65\text{W}/\text{cm}^2$ auf minimal $1,5\text{W}/\text{cm}^2$
30 eingeleitet wird, sobald die am Thermoelement (16) an der Tiegelaufstellplatte (14) gemessene Temperatur nach Durchlaufen eines sich durch das Abschalten des Bodenheizers und das Zuschalten des Bodenkühlers einstellenden Minimums um eine Temperaturdifferenz (ΔT) von 5 K bis 25 K über dieses Minimum wieder angestiegen
35 ist.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei für eine visuelle Detektion von Zwillingsgrenzen und Fremdkörnern auf dem herausgetrennten Blank oder dem für
40 Blanks geeigneten Volumen ein Einstrahlwinkel einer Lichtquelle zur zu beurteilenden Fläche einen Winkelbereich von 10° bis 75° überstreicht und die Lichtquelle azimuthal in 10° -Schritten die zu beurteilende Fläche über 360° umläuft und eine Betrachtungsrichtung zum Betrachten der der zu beurteilenden Fläche von gegenüber der Einstrahlrichtung erfolgt und denselben Einstrahlwinkelbereich von 10° bis 75°
45 überstreicht sowie zusätzlich zur Betrachtungsrichtung von genau gegenüber der Einstrahlrichtung der Lichtquelle ein azimuthalen Betrachtungswinkelbereich von -90° bis $+90^\circ$ zur Betrachtungsrichtung überstrichen wird.

14. Blank aus quasimonokristallinem Silizium-Material zur Verwendung für optische Bauteile für Anwendungen im infraroten Spektralbereich oder für Funktionsbauteile in Anlagen zur Halbleiterprozessierung, insbesondere für Showerheads, wobei
- 5 - das Blank in Bereichen auf seiner Ober- oder Unterseite, die keine Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten, eine Konzentration von Einzelversetzungen im Bereich von größer 1×10^2 bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ aufweist und
- das Blank einen spezifischen Widerstand von größer als $5 \Omega\text{cm}$ aufweist.
- 10
15. Blank nach Anspruch 14, das auf seiner Ober- oder Unterseite zusätzlich zu den Bereichen, die keine Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten, weiterhin Bereiche aufweist, die Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen enthalten.
- 15
16. Blank nach Anspruch 14 oder 15, das auf seiner Ober- oder Unterseite Fremdkörner einer Größe kleiner 50 nm^2 aufweist.
17. Blank nach Anspruch 16, das auf seiner Ober- oder Unterseite eine vorbestimmte Anzahl
- 20 von Fremdkörnern einer Größe kleiner 50 nm^2 aufweist
18. Blank nach einem der Ansprüche 14 bis 17, das auf seiner Ober- oder Unterseite Zwillingsgrenzen aufweist.
- 25
19. Blank nach Anspruch 18, das auf seiner Ober- oder Unterseite eine vorbestimmte Anzahl von Zwillingsgrenzen aufweist.
20. Blank nach einem der Ansprüche 14 bis 19, das auf seiner Ober- oder Unterseite eine Kombination von Klassen der Fehler Cluster von Versetzungen oder
- 30 Kleinwinkelkorngrenzen, Fremdkörner und Zwillingsgrenzen aufweist.
21. Blank nach Anspruch 20, das auf seiner Ober- oder Unterseite Kombinationen aller drei Klassen der Fehler aus Cluster von Versetzungen oder Kleinwinkelkorngrenzen, Fremdkörnern und Zwillingsgrenzen aufweist.
- 35
22. Blank nach einem der Ansprüche 14 bis 21, das einen Durchmesser oder eine Diagonale von größer 320 nm aufweist oder dessen kürzere Kantenlänge größer als 320 nm ist.
23. Blank nach einem der Ansprüche 14 bis 21, das einen Durchmesser oder eine Diagonale
- 40 von größer 470 nm aufweist oder dessen kürzere Kantenlänge größer als 470 nm ist.
24. Verwendung des Blanks nach einem der Ansprüche 14 bis 23 für Anwendungen im infraroten Spektralbereich, insbesondere im Bereich $1,4 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$, bevorzugter im Bereich $1,4 \mu\text{m}$ bis $8 \mu\text{m}$, bevorzugt als Linsenblanks oder Spiegel.
- 45

25. Verwendung nach Anspruch 24, wobei das Blank

- eine Konzentration von Einzelversetzungen im Bereich im Bereich von größer 1×10^2 bis kleiner $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}$ in seinem versetzungscluster- und damit kleinwinkelkorngrenzenfreien Volumen und/oder

5 - einen spezifischen Widerstand von größer als $5 \Omega\text{cm}$ aufweist.

26. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25, wobei das Blank auf seiner Ober- oder Unterseite keine visuell erkennbaren Zwillingsgrenzen(Klasse Z1) und auch keine visuell erkennbaren Fremdkörner(Klasse FK1) enthält.

10

27. Verwendung nach Anspruch 24 oder 25, wobei das Blank auf seiner Ober- oder Unterseite visuell erkennbaren Zwillingsgrenzen(Klasse Z2 bis Klasse Z5) und/oder visuell erkennbaren Fremdkörner (Klasse FK2 bis Klasse FK5) enthält.

15

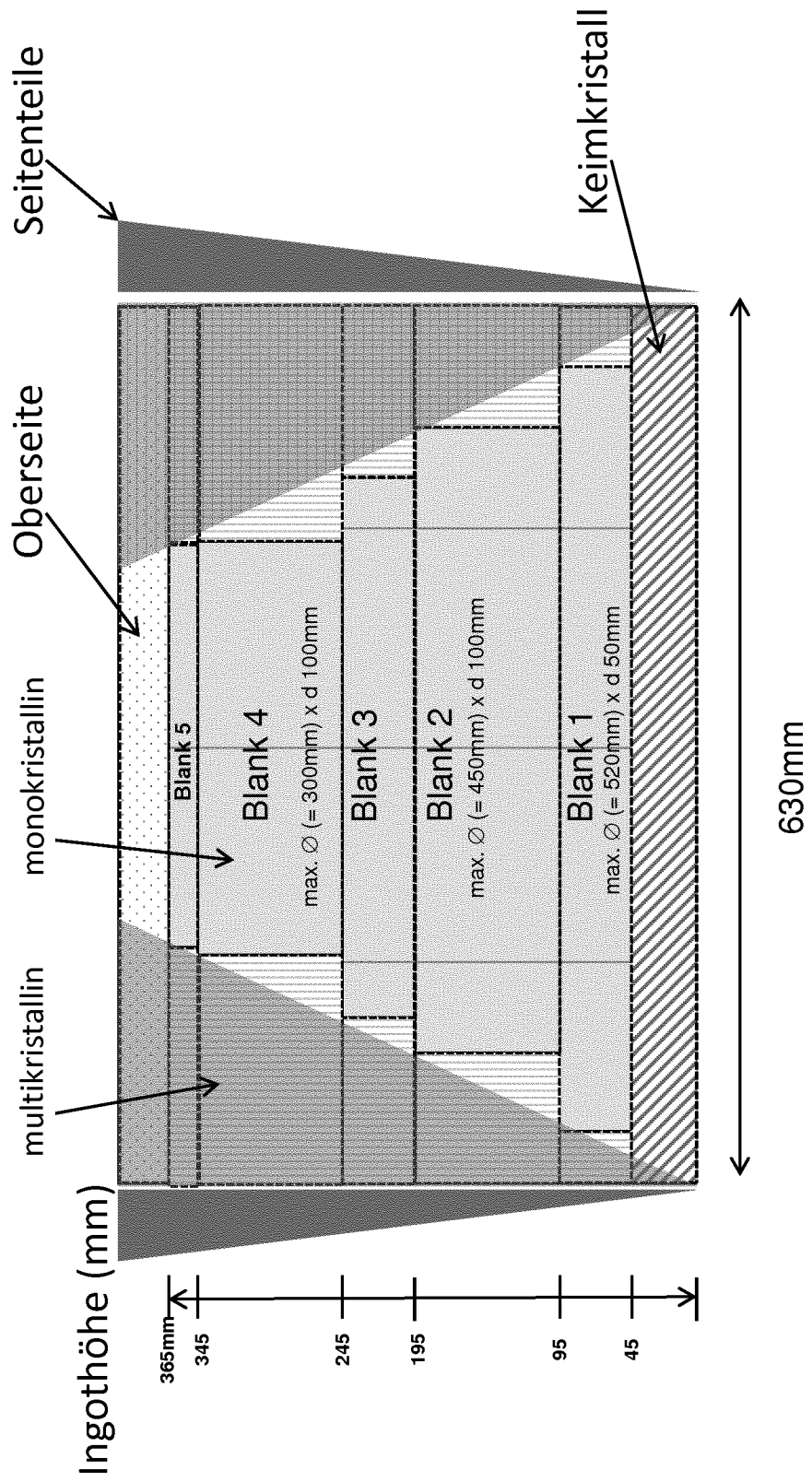


Fig. 1

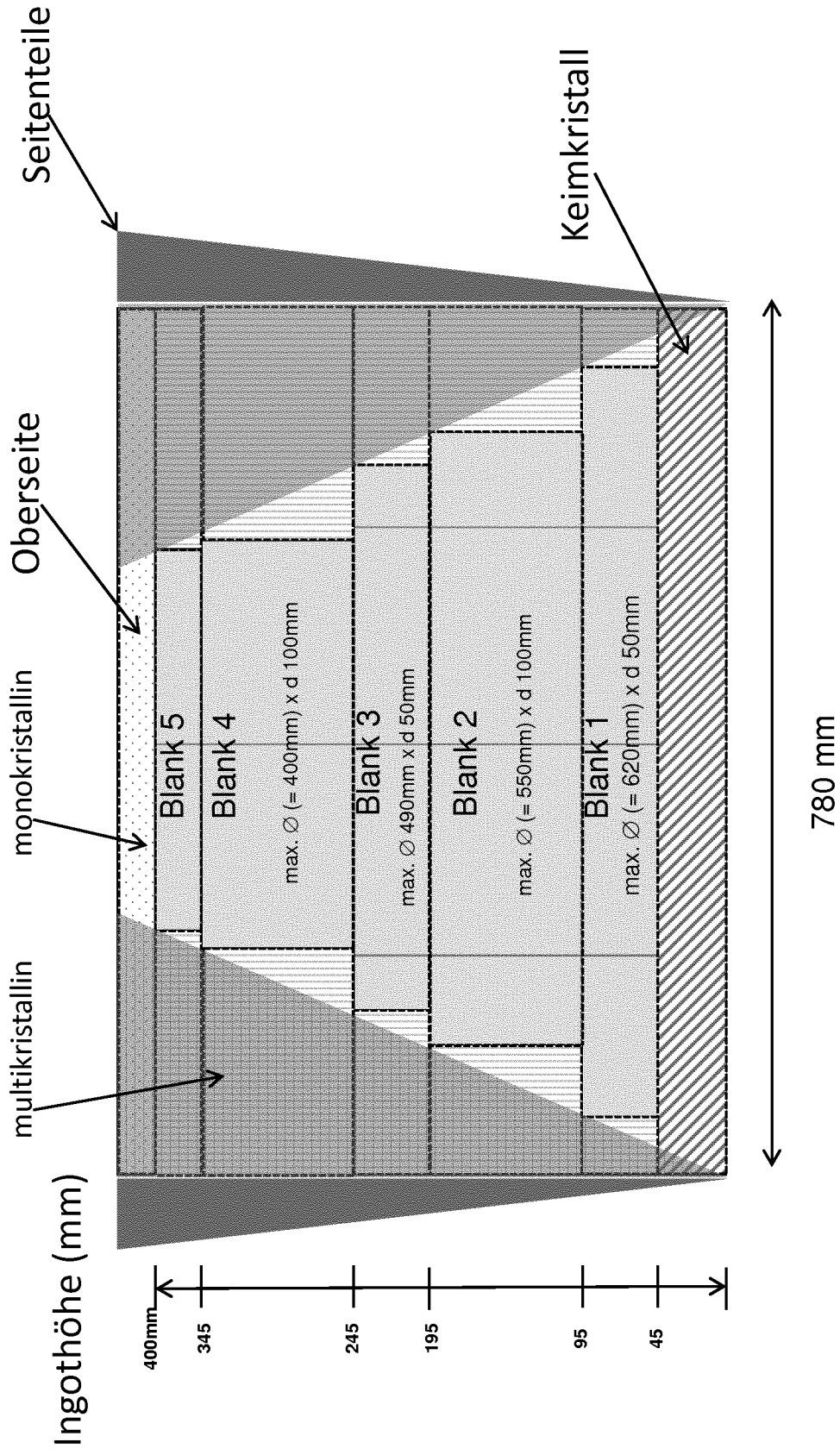


Fig. 2

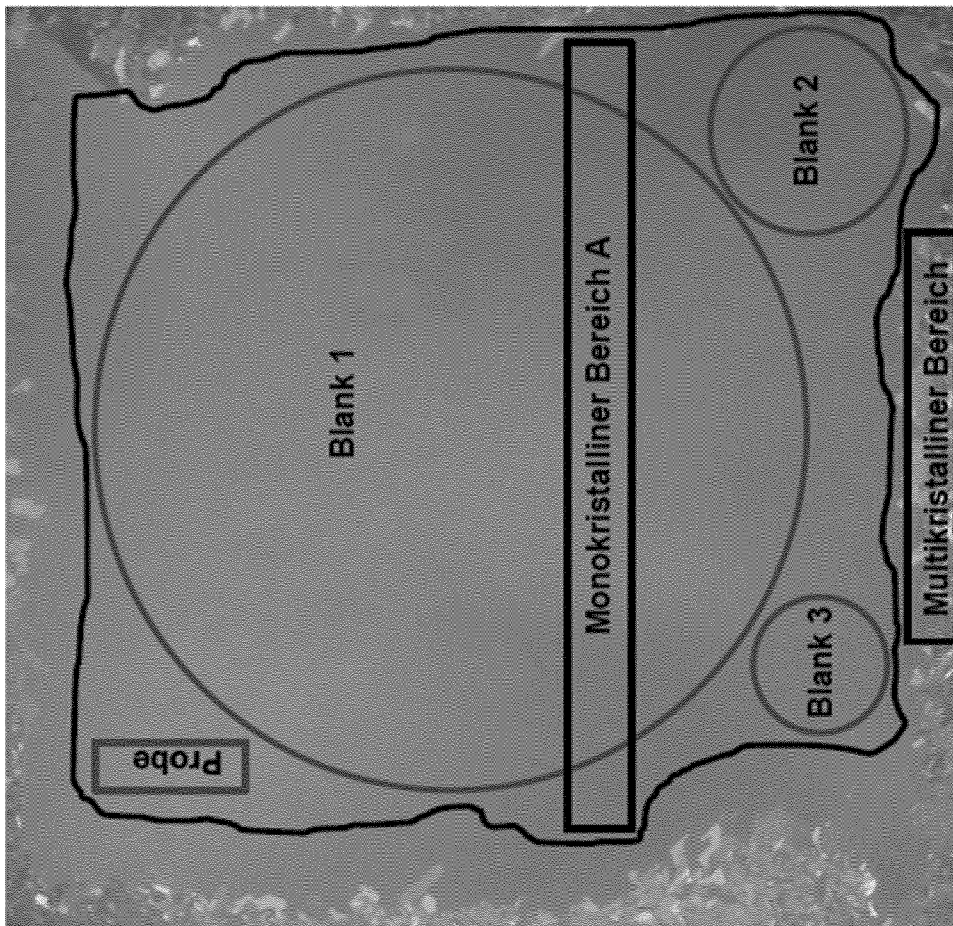


Fig. 3

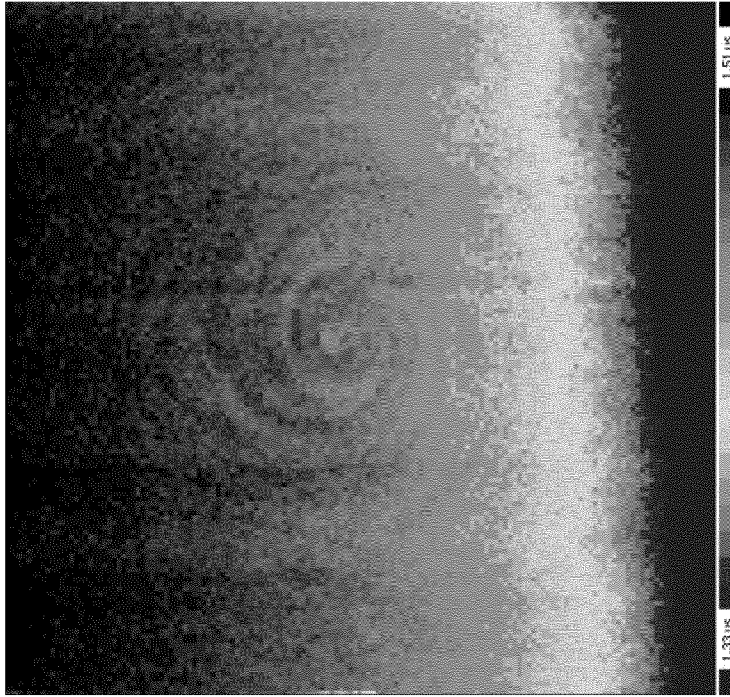


Fig. 4b

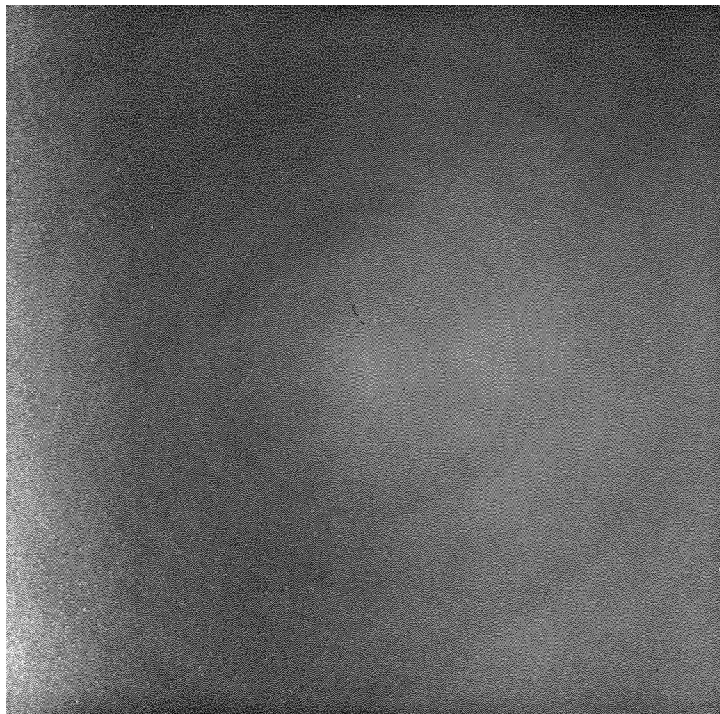


Fig. 4a

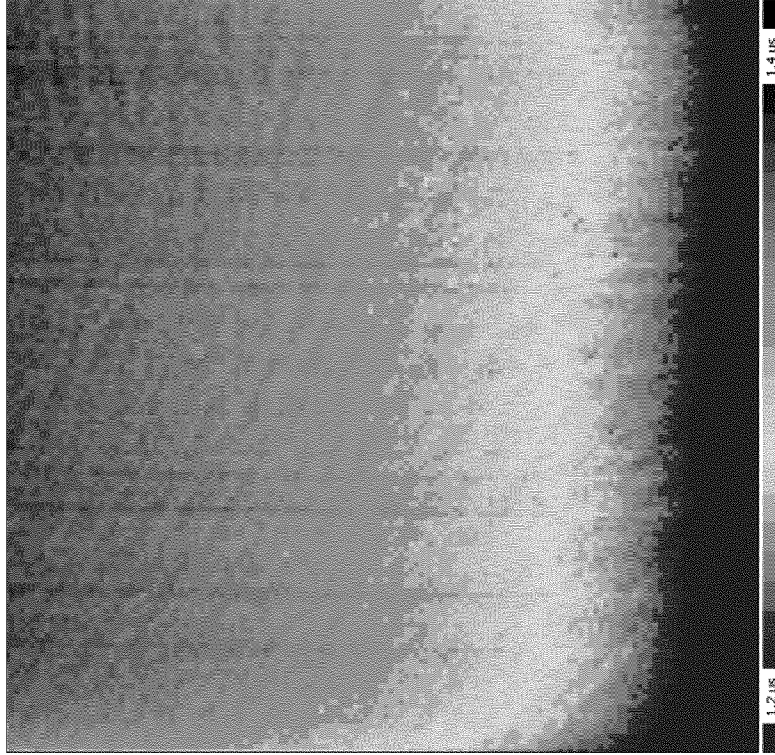


Fig. 4d

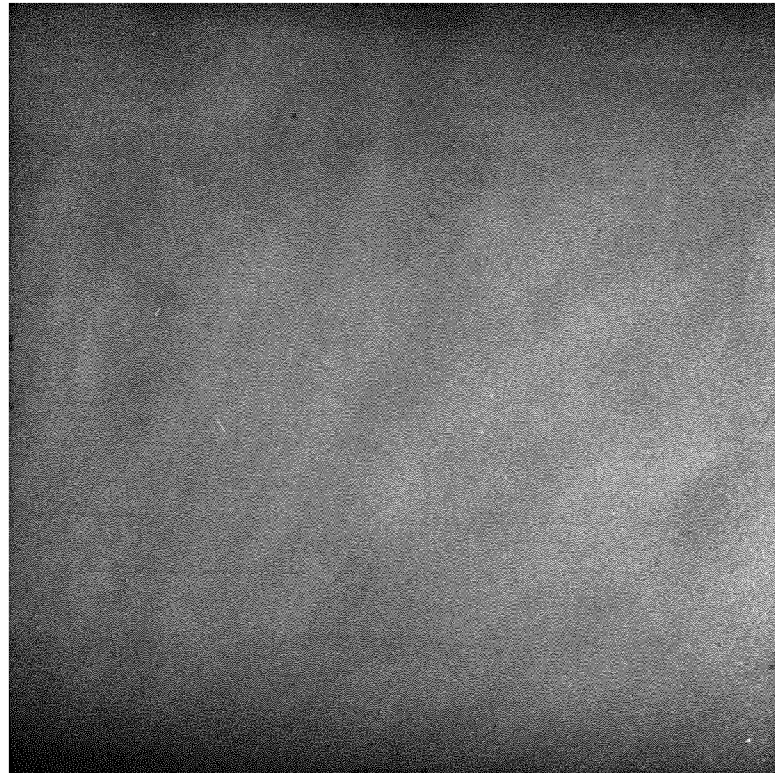


Fig. 4c

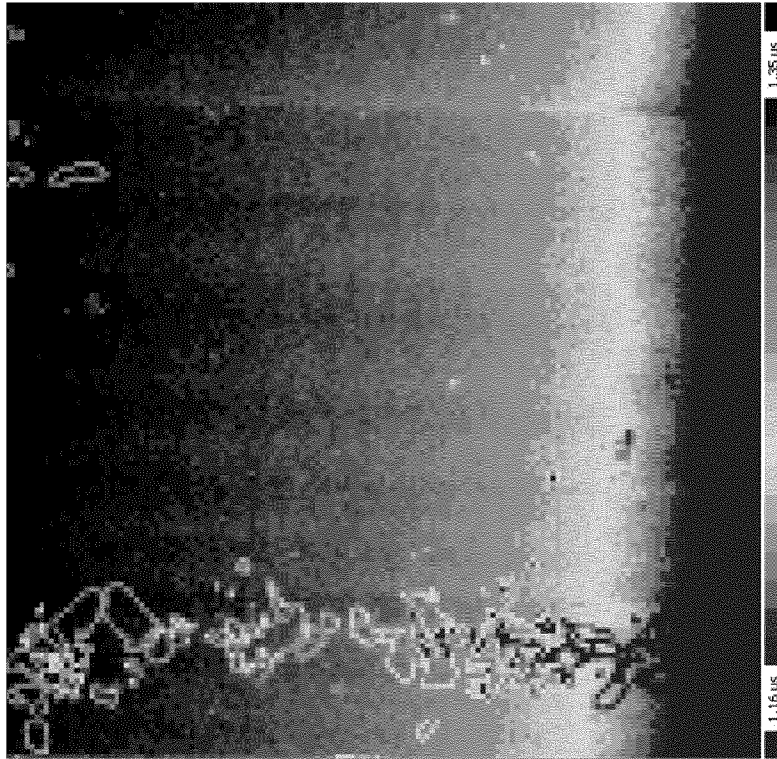


Fig. 5b

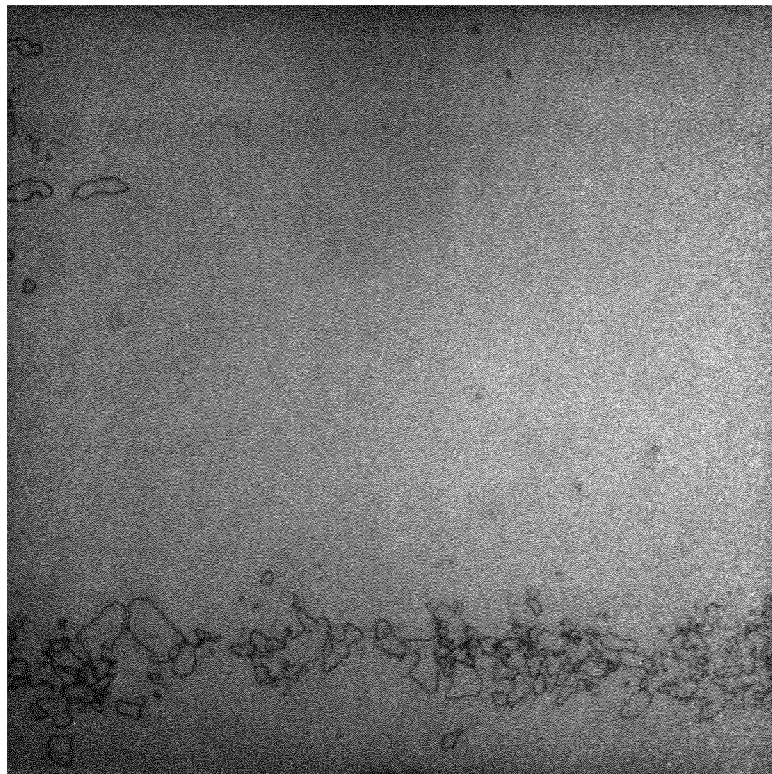


Fig. 5a

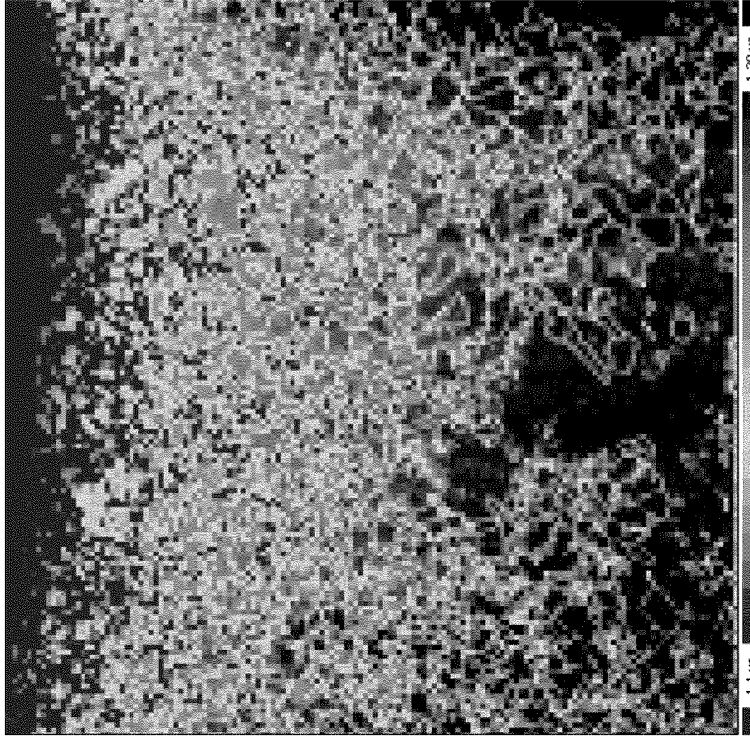


Fig. 6b

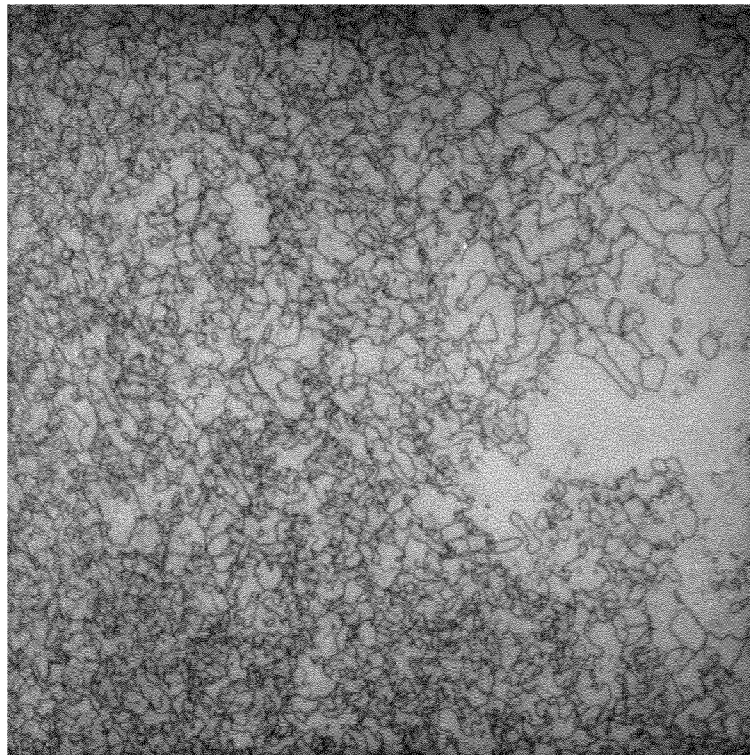


Fig. 6a

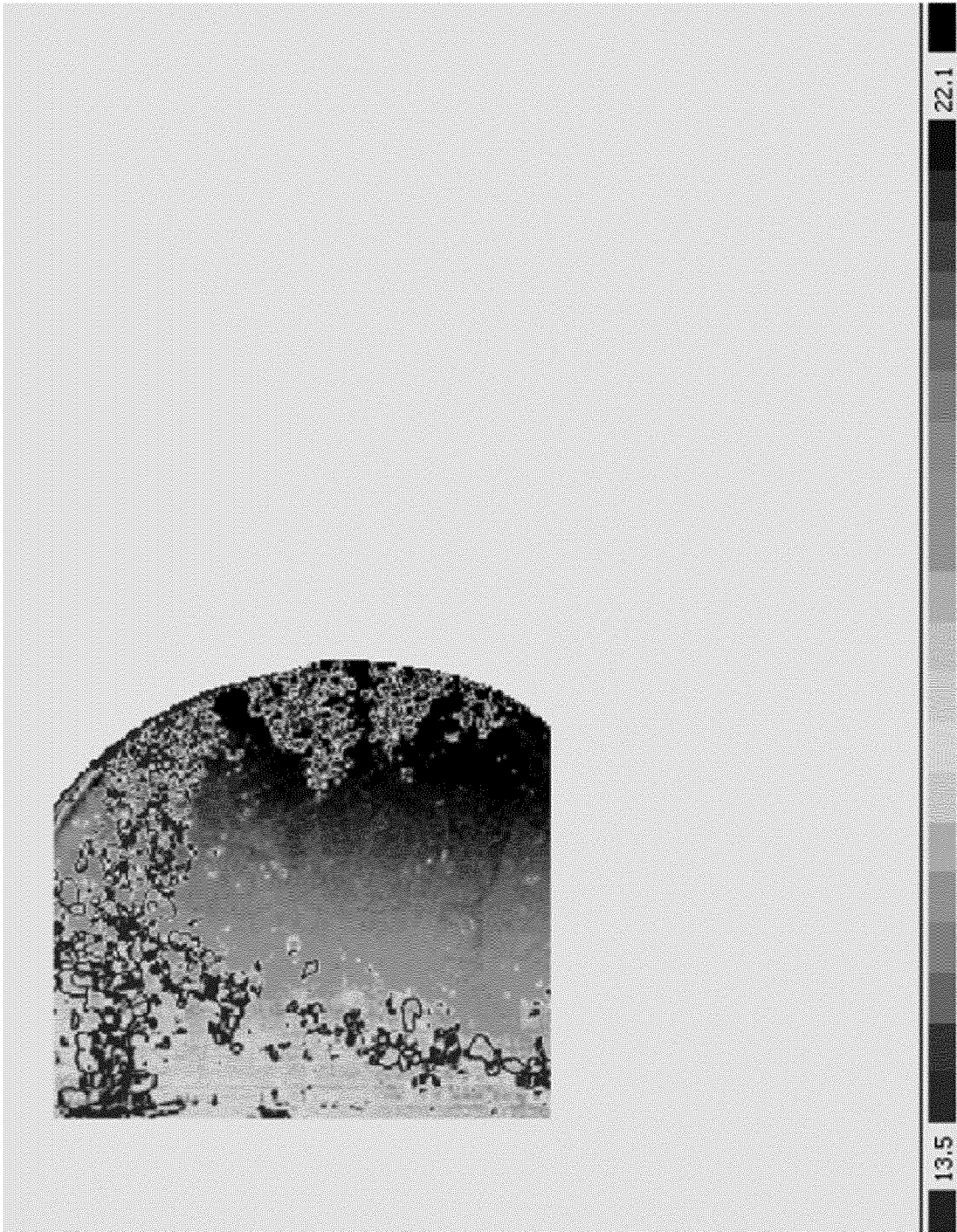


Fig. 7

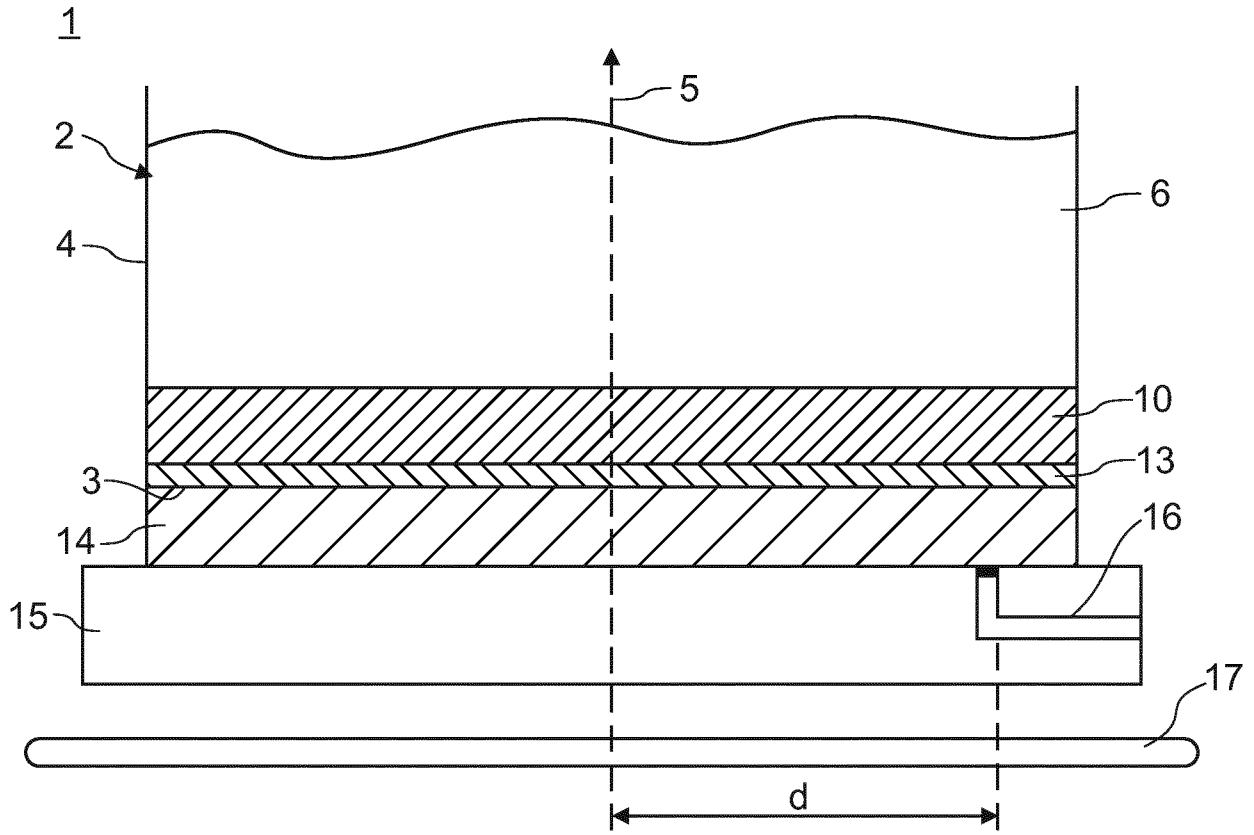


Fig. 8a

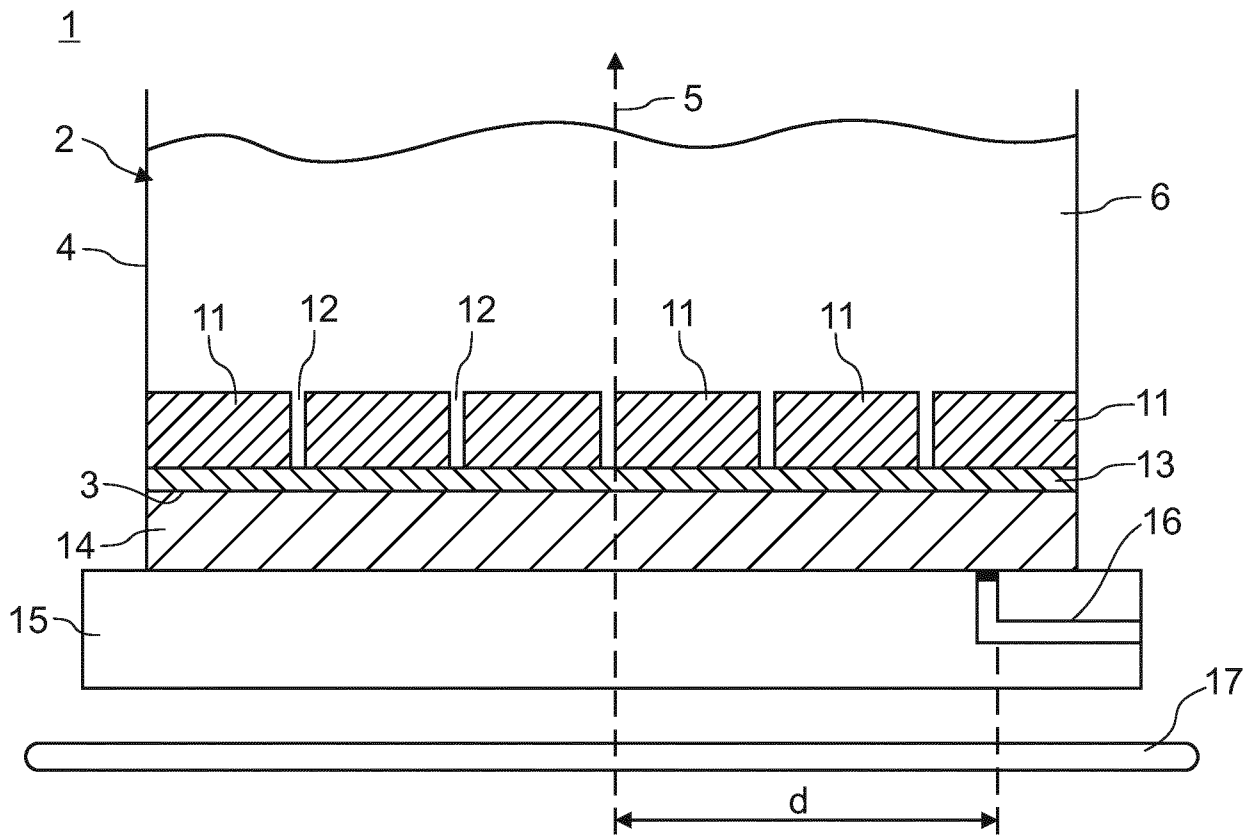


Fig. 8b

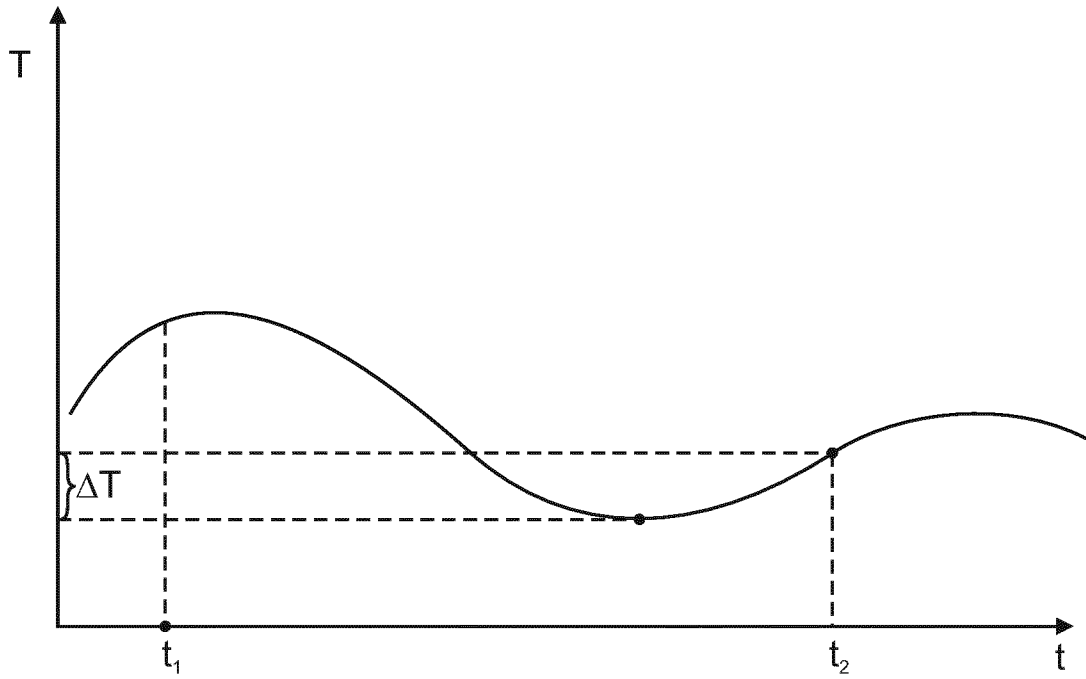


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/055878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C30B11/00 C30B28/06 C30B29/06 C30B33/06
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2011 075093 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; SOLARWORLD INNOVATIONS GMBH [DE]) 8 November 2012 (2012-11-08)	1-11,13
A	paragraphs [0037] - [0039], [0044] - [0047] claim 1 figure 1	12
X	----- WO 2009/015167 A1 (BP CORP NORTH AMERICA INC [US]; STODDARD NATHAN G [US]) 29 January 2009 (2009-01-29)	14-27
Y	paragraphs [0003], [0073], [0098],	1-11,13
A	[0099], [0114] claim 24 figures 1, 2, 8, 9 ----- -/--	12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 14 May 2014	Date of mailing of the international search report 23/05/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schmitt, Christian
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/055878

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 56 726 A1 (SOLAR GMBH DEUTSCHE [DE]) 23 May 2002 (2002-05-23) paragraphs [0011], [0012] -----	1-13
A	US 2012/175553 A1 (KRAUSE ANDREAS [US] ET AL) 12 July 2012 (2012-07-12) the whole document -----	1-27
A	WO 2009/014961 A1 (BP CORP NORTH AMERICA INC [US]; STODDARD NATHAN G [US]; WU BEI [US]; C) 29 January 2009 (2009-01-29) the whole document -----	1-27
A	DE 10 2010 029741 A1 (SOLARWORLD INNOVATIONS GMBH [DE]) 8 December 2011 (2011-12-08) the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/055878

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102011075093 A1	08-11-2012	NONE	

WO 2009015167 A1	29-01-2009	US 2010192838 A1 WO 2009015167 A1	05-08-2010 29-01-2009

DE 10056726 A1	23-05-2002	DE 10056726 A1 JP 2002211996 A US 2002078992 A1	23-05-2002 31-07-2002 27-06-2002

US 2012175553 A1	12-07-2012	DE 102011002598 A1 US 2012175553 A1	12-07-2012 12-07-2012

WO 2009014961 A1	29-01-2009	AU 2008279415 A1 AU 2008279417 A1 CN 101755075 A CN 101755077 A EP 2179079 A1 EP 2183410 A1 JP 5380442 B2 JP 2010534179 A JP 2011528308 A KR 20100049077 A KR 20100049078 A TW 200909619 A US 2010197070 A1 US 2010203350 A1 US 2011129403 A1 US 2013213297 A1 US 2014048012 A1 WO 2009014961 A1 WO 2009014962 A1 WO 2009014963 A1	29-01-2009 29-01-2009 23-06-2010 23-06-2010 28-04-2010 12-05-2010 08-01-2014 04-11-2010 17-11-2011 11-05-2010 11-05-2010 01-03-2009 05-08-2010 12-08-2010 02-06-2011 22-08-2013 20-02-2014 29-01-2009 29-01-2009 29-01-2009

DE 102010029741 A1	08-12-2011	DE 102010029741 A1 US 2011297223 A1	08-12-2011 08-12-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/055878

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C30B11/00 C30B28/06 C30B29/06 C30B33/06
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C30B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2011 075093 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]; SOLARWORLD INNOVATIONS GMBH [DE]) 8. November 2012 (2012-11-08)	1-11,13
A	Absätze [0037] - [0039], [0044] - [0047] Anspruch 1 Abbildung 1	12
X	WO 2009/015167 A1 (BP CORP NORTH AMERICA INC [US]; STODDARD NATHAN G [US]) 29. Januar 2009 (2009-01-29)	14-27
Y	Absätze [0003], [0073], [0098], [0099], [0114]	1-11,13
A	Anspruch 24 Abbildungen 1, 2, 8, 9	12
A	DE 100 56 726 A1 (SOLAR GMBH DEUTSCHE [DE]) 23. Mai 2002 (2002-05-23) Absätze [0011], [0012]	1-13
	----- -/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. Mai 2014	23/05/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schmitt, Christian
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2012/175553 A1 (KRAUSE ANDREAS [US] ET AL) 12. Juli 2012 (2012-07-12) das ganze Dokument -----	1-27
A	WO 2009/014961 A1 (BP CORP NORTH AMERICA INC [US]; STODDARD NATHAN G [US]; WU BEI [US]; C) 29. Januar 2009 (2009-01-29) das ganze Dokument -----	1-27
A	DE 10 2010 029741 A1 (SOLARWORLD INNOVATIONS GMBH [DE]) 8. Dezember 2011 (2011-12-08) das ganze Dokument -----	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/055878

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102011075093 A1	08-11-2012	KEINE	
WO 2009015167 A1	29-01-2009	US 2010192838 A1 WO 2009015167 A1	05-08-2010 29-01-2009
DE 10056726 A1	23-05-2002	DE 10056726 A1 JP 2002211996 A US 2002078992 A1	23-05-2002 31-07-2002 27-06-2002
US 2012175553 A1	12-07-2012	DE 102011002598 A1 US 2012175553 A1	12-07-2012 12-07-2012
WO 2009014961 A1	29-01-2009	AU 2008279415 A1 AU 2008279417 A1 CN 101755075 A CN 101755077 A EP 2179079 A1 EP 2183410 A1 JP 5380442 B2 JP 2010534179 A JP 2011528308 A KR 20100049077 A KR 20100049078 A TW 200909619 A US 2010197070 A1 US 2010203350 A1 US 2011129403 A1 US 2013213297 A1 US 2014048012 A1 WO 2009014961 A1 WO 2009014962 A1 WO 2009014963 A1	29-01-2009 29-01-2009 23-06-2010 23-06-2010 28-04-2010 12-05-2010 08-01-2014 04-11-2010 17-11-2011 11-05-2010 11-05-2010 01-03-2009 05-08-2010 12-08-2010 02-06-2011 22-08-2013 20-02-2014 29-01-2009 29-01-2009 29-01-2009
DE 102010029741 A1	08-12-2011	DE 102010029741 A1 US 2011297223 A1	08-12-2011 08-12-2011