

Brevet N° **84518**  
 du **10 décembre 1982**  
 Titre délivré : **201**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes  
 Service de la Propriété Intellectuelle  
 LUXEMBOURG

## Demande de Brevet d'Invention

### I. Requête

La société dite : SIEMENS AKTIENGESSELLSCHAFT BERLIN UND (1)  
 MUNCHEN, Wittelsbacherplatz 2, D- 8000 MUNCHEN 2 (République  
 Fédérale d'Allemagne), représentée par Monsieur Jacques de (2)  
 Muyser, agissant en qualité de mandataire  
 dépose(nt) ce **dix décembre 1900 quatre vingt deux** (3)  
 à **15** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :  
 1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :  
 " Verfahren zum Herstellen polykristalliner, für nachfolgendes (4)  
 Zonenschmelzen geeigneter Siliciumstäbe. "

2. la délégation de pouvoir, datée de **Munchen** le **6.12.1982**  
 3. la description en langue **allemande** de l'invention en deux exemplaires;  
 4. **2** planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,  
 le **10 décembre 1982**

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
 - **Hans Jürgen FENZL, Soxhletstrasse 6, D- 8000 MUNCHEN 40** (5)  
 République Fédérale d'Allemagne  
 - **Wolfgang Jürgen ERDMANN, Erich- Kästner-Strasse 10, D- 3016**  
**SEELZE 2, République Fédérale d'Allemagne**

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de  
 (6) **brevet** déposée(s) en (7) **République Fédérale d'Allemagne**  
 le **28 mai 1982** sous le No. P 32 20 241.5 (8)

au nom de **la déposante** (9)  
 élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg  
**35, boulevard Royal** (10)

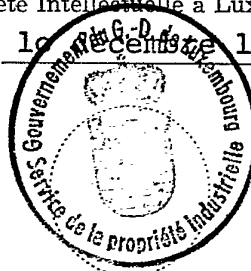
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les  
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **/** mois. (11)  
 Le **mandataire**

### II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des  
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

**10 décembre 1982**

à **15** heures



Pr. le Ministre  
 de l'Économie et des Classes Moyennes,  
 p. d.

A. 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt  
 en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)  
 pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

# BEANSPRUCHUNG DER PRIORITÄT

D. 51.940

der Patent/~~Gb~~~~XXX~~-Anmeldung

In: DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom: 28. Mai 1982

## PATENTANMELDUNG

in

Luxemburg

Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND MÜNCHEN

Betr.: " Verfahren zum Herstellen polykristalliner, für nachfolgendes  
Zonenschmelzen geeigneter Siliciumstäbe."

5    Verfahren zum Herstellen polykristalliner, für nach-  
     folgendes Zonenschmelzen geeigneter Siliciumstäbe

     Zur großtechnischen Umwandlung von Sonnenenergie in  
     elektrische Energie werden bevorzugt Solarzellen aus  
10   kristallinem Silicium eingesetzt. Dabei ist es wünschens-  
     wert, reines aber kostengünstiges Silicium einzusetzen,  
     aus dem sich Solarzellen mit einem hohen Wirkungsgrad  
     von beispielsweise mehr als 10 % herstellen lassen.

15   Zur Herstellung von Solarzellen mit hohen Wirkungsgrad  
     wird heute allgemein hochreines Silicium als Grund-  
     material verwendet, das durch thermische Zersetzung von  
     mit Wasserstoff verdünntem, gasförmigen, hochreinen  
     Siliciumverbindungen wie Silicochloroform oder Silicium-  
20   tetrachlorid und Abscheidung auf widerstandsbeheizten  
     Siliciumdünnstäben bei einer Temperatur von ca. 1100°C  
     gewonnen wird. Die auf diese Weise hergestellten  
     Siliciumpolystäbe werden durch anschließenden Kristall-  
     ziehprozeß, z. B. durch tiegelfreies Zonenschmelzen,  
25   nachgereinigt, in einen Kristall übergeführt, in Scheiben  
     zersägt, und zu Solarzellen weiterverarbeitet. Dieses  
     Verfahren ist technisch relativ aufwendig und daher für  
     großtechnische Siliciumherstellung zu teuer.

30   Silicium für technische Anwendungen mit einem zwar  
     wesentlich niedrigeren Reinheitsgrad von beispielsweise  
     98, & % wird heute großtechnisch durch Reduktion von Quarz  
     mit Kohlenstoff im Lichtbogenofen hergestellt. Dieser  
     Prozeß arbeitet zwar wirtschaftlich, er ist jedoch nur  
35   dann zu Herstellung von Solarsilicium geeignet, wenn

es gelingt, den bisher erzielten Reinheitsgrad entscheidend zu erhöhen.

5 Zu diesem Zweck wurde in der deutschen Patentanmeldung P 32 10 141.4 (VPA 82 P 1201 DE) bereits vorgeschlagen, das nach dem Lichtbogenverfahren gewonnene Silicium in Stabform überzuführen und durch anschließendes, tiegelfreies Zonenschmelzen von den störenden Verunreinigungen zu befreien.

10

Es ist aber nicht so ohne weiteres möglich, diesen Vorschlag zu verifizieren.

15 Zunächst haben die Versuche mit Eisen- oder Sandformen, wie sie in der Gießtechnik üblich sind, gezeigt, daß diese bei Metallen üblichen Standardverfahren, wegen der hohen Reaktivität des flüssigen Siliciums und der Ausdehnung des Siliciums während des Erstarrens nicht zu brauchbaren Ergebnissen führen.

20

Andererseits hat sich aber auch gezeigt, daß es nicht so ohne weiteres möglich ist, gegossenes Silicium durch Zonenschmelzen preiswert zu reinigen. Entweder wird im Gegensatz zum durch thermische Zersetzung gewonnenen Silicium dieses mit vielen Lunkern, Bläschen, Einschlüssen und sonstigen Kristallstörungen erhalten oder der Zonenschmelzprozeß muß sehr oft, manchmal mehr als 25 6 bis 7 mal, wiederholt werden, um ein einigermaßen brauchbares Silicium zu erhalten.

30

Die Erfindung geht nun von der Erkenntnis aus, daß die technische Qualität des zonengezogenen Solarsiliciums wesentlich verbessert werden kann, wenn das dem Zonenschmelzprozeß zu unterwerfende Silicium nicht nur riß- und lunkerfrei ist. Es soll auch frei von störenden 35

Oberflächenschichten sein und bereits höhere Kristall-  
qualität besitzen. Bei qualitativ höherwertigem  
Silicium gelingt es sogar mit wenigen Zonenzügen ver-  
setzungsfreies einkristallines Silicium zu gewinnen,  
5 das selbst für manche anspruchsvolleren Halbleiterbau-  
elemente geeignet ist. Die Erfindung sieht daher vor,  
beim Herstellen polykristalliner, für nachfolgendes  
Zonenschmelzen geeignete Siliciumstäbe durch Gießen  
flüssigen Siliciums in formgebende Behältnisse mit an-  
10 schließendem Erstarrenlassen den zonenzuschmelzenden  
Siliciumstab bereits beim Gießen eine so hohe Kristall-  
qualität zu verleihen, daß an die Kristallperfektionierung  
beim teuren Zonenschmelzen keine zu hohen Anforderungen  
mehr gestellt werden müssen.

15 Gemäß vorliegender Erfindung geschieht dies dadurch, daß  
die Siliciumschmelze in einen vertikal angeordneten,  
vorgewärmten Hohlzylinder gefüllt und zum Erstarren ge-  
bracht wird, wobei die Erstarrungswärme praktisch nur  
20 über die dem Hohlzylinder nach unten abschließende  
Bodenplatte bei gleichzeitiger Beheizung mindestens von  
Teilen des Hohlzylinders abgeführt wird, dergestalt,  
daß ein vom Boden zur freien Stirnfläche des Zylinders  
verlaufender, die Erstarrung des Siliciums in axialer  
25 Richtung steuernder Temperaturgradient erzeugt wird.

Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn der Hohl-  
zylinder auf eine Temperatur zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1400^{\circ}\text{C}$   
vorgewärmt und die Temperatur des Hohlzylinders in der  
30 Nähe seiner freien Stirnfläche mindestens während des  
ersten Drittels des Erstarrungsvorganges auf einen Wert  
zwischen  $800^{\circ}$  und  $1420^{\circ}\text{C}$  gehalten wird.

Bei kleineren Durchmessern ist eine Vorerwärmung auf etwa  
35  $1400^{\circ}\text{C}$  erforderlich, während für größere Durchmesser

niedrigere Temperaturen bis zu 1000°C ausreichend sind.

5 Während des Gießverfahrens wird einerseits die Wärme der Schmelze gezielt durch den gekühlten Hohlzylinderboden abgeführt und andererseits der Hohlzylinder längs des Zylinderaußenmantels beheizt. Zweckmäßigerweise ist die Erstarrungsgeschwindigkeit der Schmelze auf etwa 1 bis 10 cm pro Minute eingestellt.

10 Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, die während des Erstarrens der Schmelze auftretende radiale Ausdehnung des Siliciums durch Formgebung des Hohlzylinders aufzunehmen.

15 Der Gießvorgang selbst kann entweder im Vakuum oder im Schutzgas z. B. bei reduziertem Druck durchgeführt werden. Bei Verwendung von Argon hat sich ein Partialdruck von 10 bis 20 Torr als besonders günstig erwiesen.

20 Die Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordnetem Hohlzylinder aus Graphit, dessen Innenmantel eine die Siliciumcarbidbildung vermeidende Auskleidung besitzt, an dessen 25 Unterseite des Hohlzylinders abschließenden Boden eine kühlbare Grundplatte vorgesehen ist; außerhalb des Hohlzylinders ist eine die Erstarrung der Schmelze in Längsrichtung des Zylinders steuernde Heizeinrichtung angeordnet.

30 Die Grundplatte besteht vorzugsweise aus Kupfer oder aus Eisen bzw. Edelstahl und hat Bohrungen bzw. Führungen für das Kühlwasser.

35 Der Hohlzylinder hat bei einer Länge von 50 bis 150 cm, einen Innendurchmesser von 30 bis 100 mm und eine

Wandstärke, die zwischen 10 und 30, vorzugsweise bei 20 mm liegt.

- Die während des Erstarrens der Schmelze auftretende
- 5 radiale Ausdehnung des Siliciums wird dadurch aufgenommen, daß der Graphithohlzylinder aus wenigstens 3 elastisch miteinander verbundenen Teilzylindern besteht. Die Graphiteigenschaften sind dabei so zu wählen, daß sie den Materialparametern des Siliciums weitgehend
- 10 entsprechen. Zur Vermeidung einer Siliciumcarbidbildung ist der Innenmantel des Graphithohlzylinders z. B. mit Quarzsand ausgekleidet oder er besitzt eine nachverdichtete Graphitoberfläche mit Dichten von mehr als  $1,85 \text{ g/cm}^3$ .
- 15 Für die gemäß der Erfindung vorgesehene Zusatzheizung eignet sich sowohl eine Induktions- als auch eine Widerstandsheizung. In vielen Fällen reicht es aus, wenn die Heizeinrichtung nur im Bereich der freien
- 20 Stirnfläche des Hohlzylinders vorgesehen ist. Im einfachsten Fall wird eine Leistungsreduktion der Heizeinrichtung durch sukzessives Entfernen des Hohlzylinders aus dem Heizungsbereich erhalten.
- 25 Die Erfindung wird anhand von vier, als Ausführungsbeispiele zu wertende Figuren näher erläutert. Kernstück der Gießform ist, wie aus der Figur 1 hervorgeht, der aus Graphit bestehende vertikal angeordnete Hohlzylinder 1, der auf seinem Innenmantel eine in der Zeichnung nicht
- 30 näher dargestellte, die Siliciumcarbidbildung vermeidende Graphitschicht trägt. Der den Hohlzylinder nach unten abschließende Boden 2 ist thermisch mit der Edelstahlplatte 3 verbunden, diese Grundplatte ist mit Bohrungen bzw. Führungen 4 für das erforderliche Kühlwasser ausgestattet.
- 35

- Das in einem Lichtbogenofen erzeugte schmelzflüssige Silicium wird bei einer Temperatur zwischen  $1420^{\circ}$  und  $1470^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei  $1430^{\circ}\text{C}$ , in einem Zuge aus einem in der Zeichnung nicht dargestellten Vorratsgefäß in die Kokille 1, 2 gegossen, die eine Länge von 100 cm, einen Innendurchmesser von 60 mm und eine Wandstärke von 20 mm hat, sie wurde vor dem Gießvorgang auf etwa  $1200^{\circ}\text{C}$  vorgewärmt.
- 10 Nach oben ist die Gußvorrichtung durch eine trichterförmig ausgebildete, ebenfalls aus Graphit bestehende Einfüllhilfe 8 abgeschlossen.
- 15 Wesentlich ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß die Erstarrung der Siliciumschmelze eindimensional gesteuert wird, so daß das Silicium 5 gerichtet vom Boden 2 zum Kopf hin, also zur freien Stirnfläche des Hohlzylinders 1 hin, erstarrt. Erreichen läßt sich dies durch die kühlbare Unterlage 3 auf die die Kokille 1, 20 2 gestellt wird und durch eine Beheizung des Hohlzylinders.
- 25 Als Heizeinrichtung dient bei dem Ausführungsbeispiel nach Figur 1 ein die Kokille konzentrisch umschließendes Keramikrohr 6, in das Heizdrähte 7 für eine Widerstandsheizung dieses Rohres 6 eingelassen sind. Die Heizleistung ist um eine Abkühlung der Schmelze zu ermöglichen in ihrer Intensität steuerbar. Die Heizdrähte haben aber darüberhinaus noch unterschiedliche Abstände um eine Temperaturverteilung wie in Figur 2 angedeutet zu realisieren, so daß der Kokillenkopf mit etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  30 am heißesten ist und daher am Schluß erstarrt. Figur 2 zeigt schematisch den erzeugten, axialen Temperaturgradienten also die Verteilung der Temperatur T längs der Kokille.



Wenn die Heizeinrichtung 6, 7 bewegbar ausgelegt ist, kann sie in axialer Richtung abgezogen werden, damit neben der sonst üblichen Heizleistungsreduktion die gemäß vorliegender Erfindung erhaltene gerichtete Erstarrung unterstützt bzw. gefördert wird.

Die Kokillenheizung kann gemäß einem anderen Ausführungsbeispiel auch durch hochfrequente Induktionsheizung erfolgen, wobei diese wahlweise nur am oberen Ende der Kokille angeordnet sein kann.

Mit den unterschiedlichen Parametern der Heizleistungssteuerung kann auch die Abkühlgeschwindigkeit gesteuert und auf optimale Werte gebracht werden. Nach unten begrenzt die Ökonomie die einzuhaltende Abkühlgeschwindigkeit - das erzeugte Silicium muß bekanntlich sehr billig werden - während die Abkühlgeschwindigkeit nach oben durch die maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeit begrenzt ist. Bei einer möglichen Abkühlgeschwindigkeit von etwa 1 cm pro Minute werden in Abhängigkeit von der Stablänge zur gesteuerten Abkühlung nur ein bis zwei Stunden benötigt. Es ist dies eine Geschwindigkeit, bei der auch die Schlacken und sonstigen festen und groben Verunreinigungen wie Kohle, Siliciumcarbid- und Quarzstückchen genügend Zeit haben mit der Erstarrungsfront zur freien Oberfläche nach oben zu schwimmen.

Die Figuren 3 und 4 zeigen eine andere vereinfacht dargestellte erfindungsgemäße Gießkokillen. Hier ist die Lösung des Problems der radialen Ausdehnung des Siliciums während des Erstarrens durch entsprechende Formgebung des Gießgefäßes sichtbar gemacht. In Figur 3 ist bei entfernter Grundplatte das Gießgefäß von unten her dargestellt. Das Graphitgefäß 1 besteht aus den drei Teilen

9, 10 und 11 die über elastische Mittel, z. B. mit Klammern, miteinander verbunden sind. Im einfachsten Fall genügt es, die drei Gefäßteile mit einem verformbaren Draht zu umwickeln. Jedes der drei Teilgefäße besitzt Bohrungen vom Boden her, die, wie aus der den  
5 Schnitt AB wiedergebenden Figur 4 ersichtlich ist, zwecks Aufnahme von Heizstäben parallel zur Kokillenachse verlaufen. Zur Temperaturüberwachung besitzt Segment 11 eine Zusatzbohrung, die ein Thermoelement  
10 aufzunehmen gestattet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen polykristalliner, für nachfolgendes Zonenschmelzen geeigneter Siliciumstäbe durch Gießen flüssigen Siliciums in formgebende Behältnisse mit anschließendem Erstarrenlassen, d a d u r c h  
5 g e k e n n z e i c h n e t, daß die Siliciumschmelze in einen vertikal angeordneten, vorgewärmten Hohlzylinder gefüllt und zum Erstarren gebracht wird, daß dabei die Erstarrungswärme praktisch nur über die den Hohlzylinder nach unten abschließende Bodenplatte bei  
10 gleichzeitiger Beheizung mindestens von Teilen des Hohlzylinders abgeführt wird, dergestalt, daß ein vom Boden zur freien Stirnfläche des Zylinders verlaufender, die Erstarrung des Siliciums in axialer Richtung steuernder Temperaturgradient erzeugt wird.  
15
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Hohlzylinder auf eine Temperatur zwischen  $1000^{\circ}$  und  $1400^{\circ}\text{C}$  vorgewärmt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Temperatur des Hohlzylinders in der Nähe seiner freien Stirnflächen mindestens während des ersten Drittels des Erstarrungsvorganges auf einen Wert zwischen  $800^{\circ}$  und  $1420^{\circ}\text{C}$   
25 gehalten wird.
4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wärme der Schmelze gezielt nach dem Hohlzylinderboden abgeführt wird.  
30
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der

Hohlzylinderboden gekühlt wird.

- 5 6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Erstarrungsgeschwindigkeit der Siliciumschmelze auf etwa 1 bis 10 cm pro Minute eingestellt wird.
- 10 7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die während des Erstarrens der Schmelze auftretende radiale Ausdehnung des Siliciums durch Formgebung des Hohlzylinders aufgenommen wird.
- 15 8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Gießvorgang im Vakuum durchgeführt wird.
- 20 9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Gießvorgang im Schutzgas, z. B. Argon, bei reduziertem Druck durchgeführt wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß der Gießvorgang bei einem Argonpartialdruck von 10 bis 20 Torr durchgeführt wird.
- 30 11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß ein vertikal angeordneter aus Graphit bestehender Hohlzylinder Verwendung findet, dessen Innenmantel eine die Siliciumcarbidbildung vermeidende Auskleidung besitzt, an dessen die Unterseite des Hohlzylinders abschließenden Boden eine kühlbare Grundplatte vorgesehen ist und daß außerhalb des Hohlzylinders eine die Erstarrung der Schmelze in Längsrichtung
- 35 des Zylinders steuernde Heizeinrichtung angeordnet ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß der Hohlzylinder bei  
einer Länge von 50 bis 150 cm einen Innendurchmesser  
von 30 bis 100 mm besitzt.

5

13. Anordnung nach Anspruch 11 und 12, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Wandstärke des  
Hohlzylinders zwischen 10 und 30 mm, vorzugsweise bei  
20 mm liegt.

10

14. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11  
bis 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß der Graphithohlzylinder aus wenigstens drei elastisch  
miteinander verbundenen Teilzylindern besteht.

15

15. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11  
bis 14, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß der Innenmantel des Graphithohlzylinders mit  
Quarzsand ausgekleidet ist.

20

16. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11  
bis 14, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß der Innenmantel des Graphithohlzylinders eine ver-  
gütete Graphitoberfläche besitzt.

25

17. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11  
bis 16, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß die Grundplatte Kühlwasserführungen aufweist.

30

18. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11  
bis 17, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,  
daß als Heizeinrichtung eine Induktionsheizung vorge-  
sehen ist.

19. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Heizeinrichtung eine Widerstandsheizung vorgesehen ist.

5

20. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Heizeinrichtung nur im Bereich der freien Stirnfläche des Hohlzylinders vorgesehen ist.

10

21. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Leistungsreduktion der Heizeinrichtung durch sukzessives Entfernen des Hohlzylinders aus dem Heizungs-  
bereich erfolgt.

15

FIG 1

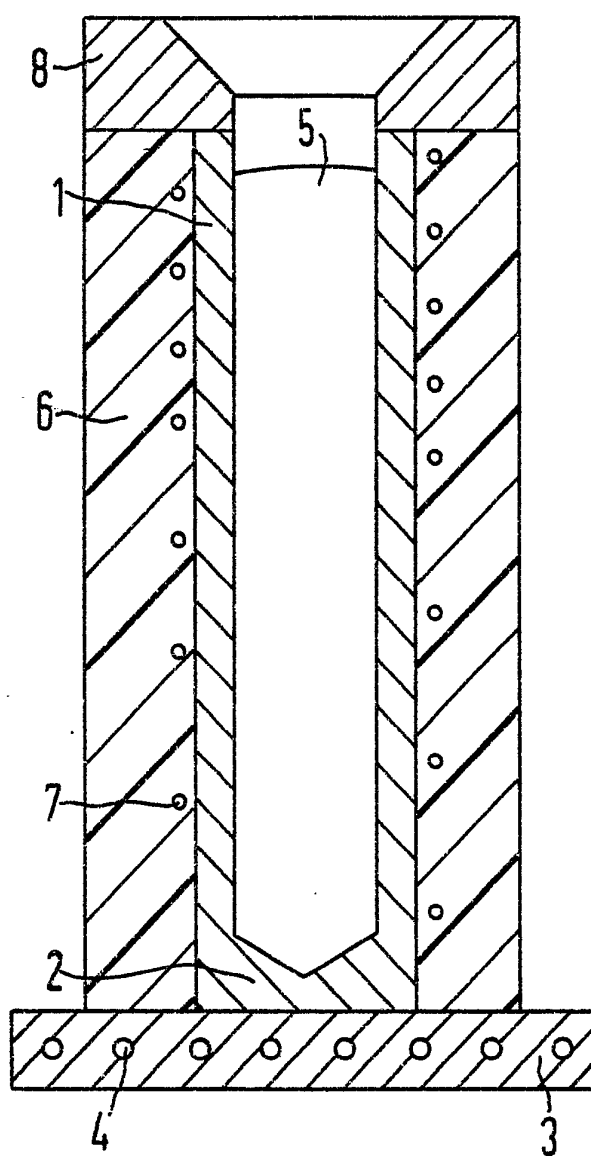


FIG 2

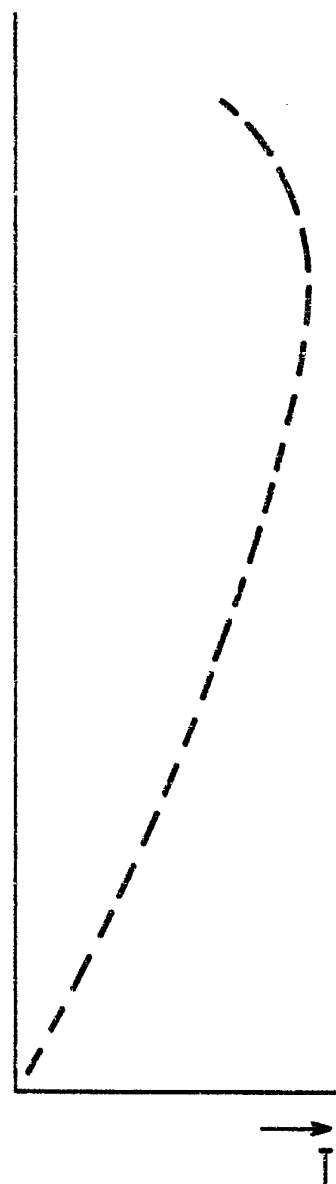


FIG 3

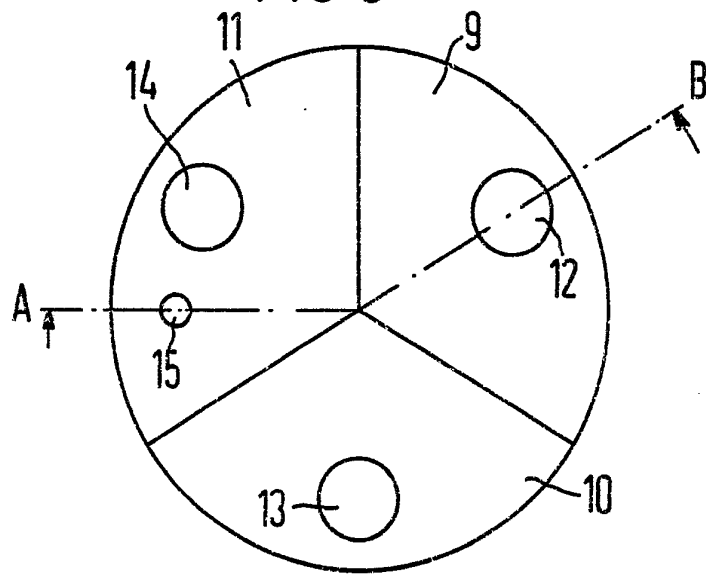


FIG 4

