

Brevet N°	84518
du 10 décembre 1982	
Titre délivré :	Eu

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 AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND MUNCHEN, Wittelsbacherplatz 2, D- 8000 MUNCHEN 2 (République Fédérale d'Allemagne), représentée par Monsieur Jacques de Muyser, agissant en qualité de mandataire (2) dépose(nt) ce dix décembre 1982 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."

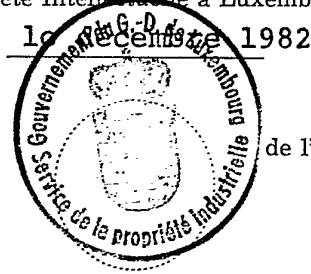
2. la délégation de pouvoir, datée de Munchen le 6.12.1982  
 3. la description en langue allemande de l'invention en deux exemplaires;  
 4. 2 planches de dessin, en deux exemplaires;  
 5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le 10 décembre 1982  
 déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :  
 - Hans Jürgen FENZL, Soxhletstrasse 6, D- 8000 MUNCHEN 40 République Fédérale d'Allemagne (5)  
 - Wolfgang Jürgen ERDMANN, Erich-Kästner-Strasse 10, D- 3016 SELZE 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 :



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.

D. 51.940

## BEANSPRUCHUNG DER PRIORITY

der Patent/GMXXX- Anmeldung

In : DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Vom : 28. Mai 1982

## PATENTANMELDUNG

in

### Luxemburg

Anmelder : SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT BERLIN UND MUNCHEN

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 kristallinem Silicium eingesetzt. Dabei ist es wünschenswert, reines aber kostengünstiges Silicium einzusetzen, aus dem sich Solarzellen mit einem hohen Wirkungsgrad von beispielsweise mehr als 10 % herstellen lassen.
- 10    Zur Herstellung von Solarzellen mit hohen Wirkungsgrad wird heute allgemein hochreines Silicium als Grundmaterial verwendet, das durch thermische Zersetzung von mit Wasserstoff verdünntem, gasförmigen, hochreinen Siliciumverbindungen wie Silicochloroform oder Silicium-tetrachlorid und Abscheidung auf widerstandsbeheizten Siliciumdünnstäben bei einer Temperatur von ca.  $1100^{\circ}\text{C}$  gewonnen wird. Die auf diese Weise hergestellten Siliciumpolystäbe werden durch anschließenden Kristallziehprozeß, z. B. durch tiegelfreies Zonenschmelzen, 20    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.
- 25    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 30    dann zu Herstellung von Solarsilicium geeignet, wenn

es gelingt, den bisher erzielten Reinheitsgrad entscheidend zu erhöhen.

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

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

Zunächst haben die Versuche mit Eisen- oder Sandformen,  
15 wie sie in der Gießtechnik üblich sind, gezeigt, daß  
diese bei Metallen üblichen Standardverfahren, wegen der  
hohen Reaktivität des flüssigen Siliciums und der Aus-  
dehnung 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  
25 Silicium dieses mit vielen Lunkern, Bläschen, Einschlüssen und sonstigen Kristallstörungen erhalten oder  
der Zonenschmelzprozeß muß sehr oft, manchmal mehr als  
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 Zonen-  
schmelzprozeß zu unterwerfende Silicium nicht nur riß-  
35 und lunkerfrei ist. Es soll auch frei von störenden

Oberflächenschichten sein und bereits höhere Kristallqualität 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° und 1400°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° und 1420° C gehalten wird.

Bei kleineren Durchmessern ist eine Vorerwärmung auf etwa  
35 1400°C erforderlich, während für größere Durchmesser

niedrigere Temperaturen bis zu 1000°C ausreichend sind.

Während des Gießverfahrens wird einerseits die Wärme  
5 der Schmelze gezielt durch den gekühlten Hohlzylinder-  
boden abgeführt und andererseits der Hohlzylinder längs  
des Zylinderaußmantels 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  
25 besitzt, an dessen die Unterseite des Hohlzylinders ab-  
schließenden 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 Erstarrrens der Schmelze auftretende  
5 radiale Ausdehnung des Siliciums wird dadurch aufge-  
nommen, 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 nachver-  
dichtete Graphitoberfläche mit Dichten von mehr als  
1,85 g/cm<sup>3</sup>.
- 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 ein-  
fachsten Fall wird eine Leistungsreduktion der Heiz-  
einrichtung durch sukzessives Entfernen des Hohlzylinders  
aus dem Heizungsbereich erhalten.
- 25 Die Erfindung wird anhand von vier, als Ausführungs-  
beispiele 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 Edelstahl-  
platte 3 verbunden, diese Grundplatte ist mit Bohrungen  
bzw. Führungen 4 für das erforderliche Kühlwasser ausge-  
35 stattet.

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

5 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.

Wesentlich ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, daß  
15 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.

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  $1000^{\circ}\text{C}$  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 Er-  
5 starrung unterstützt bzw. gefördert wird.

Die Kokillenheizung kann gemäß einem anderen Aus-  
führungsbeispiel auch durch hochfrequente Induktions-  
heizung erfolgen, wobei diese wahlweise nur am oberen  
10 Ende der Kokille angeordnet sein kann.

Mit den unterschiedlichen Parametern der Heizleistungs-  
steuerung kann auch die Abkühlgeschwindigkeit gesteuert  
und auf optimale Werte gebracht werden. Nach unten  
15 begrenzt die Ökonomie die einzuhaltende Abkühlge-  
schwindigkeit - das erzeugte Silicium muß bekanntlich  
sehr billig werden - während die Abkühlgeschwindigkeit  
nach oben durch die maximale Kristallwachstumsge-  
schwindigkeit begrenzt ist. Bei einer möglichen Ab-  
20 kühlgeschwindigkeit 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 Ge-  
schwindigkeit, bei der auch die Schlacken und sonstigen  
festen und groben Verunreinigungen wie Kohle, Silicium-  
25 carbid- und Quarzstückchen genügend Zeit haben mit der  
Erstarrungsfront zur freien Oberfläche nach oben zu  
schwimmen.

Die Figuren 3 und 4 zeigen eine andere vereinfacht dar-  
30 gestellte 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 ent-  
fernter Grundplatte das Gießgefäß von unten her darge-  
35 stellt. 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 Teilgefäß 5 besitzt Bohrungen vom Boden her, die, wie aus der den 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, dadurch gekennzeichnet, 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 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, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlzylinder auf eine Temperatur zwischen 1000° und 1400°C vorgewärmt wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Hohlzylinders in der Nähe seiner freien Stirnflächen mindestens während des ersten Drittels des Erstarrungsvorganges auf einen Wert zwischen 800° und 1420° C gehalten wird.
- 25 4. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärme der Schmelze gezielt nach dem Hohlzylinderboden abgeführt wird.
- 30 5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der

Hohlzylinderboden gekühlt wird.

6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Erstarrungsgeschwindigkeit der Siliciumschmelze auf etwa 1 bis 10 cm pro Minute eingestellt wird.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die während des Erstarrens der Schmelze auftretende radiale Ausdehnung des Siliciums durch Formgebung des Hohlzylinders aufgenommen wird.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießvorgang im Vakuum durchgeführt wird.
9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießvorgang im Schutzgas, z. B. Argon, bei reduziertem Druck durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießvorgang bei einem Argonpartialdruck von 10 bis 20 Torr durchgeführt wird.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, 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 des Zylinders steuernde Heizeinrichtung angeordnet ist.

12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, 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, dadurch gekennzeichnet, 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, dadurch gekennzeichnet, daß der Graphithohlzylinder aus wenigstens drei elastisch miteinander verbundenen Teilzylindern besteht.

15

15. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Innenmantel des Graphithohlzylinders mit Quarzsand ausgekleidet ist.

20

16. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Innenmantel des Graphithohlzylinders eine vergütete Graphitoberfläche besitzt.

25

17. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Grundplatte Kühlwasserführungen aufweist.

30

18. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß als Heizeinrichtung eine Induktionsheizung vorgesehen ist.

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

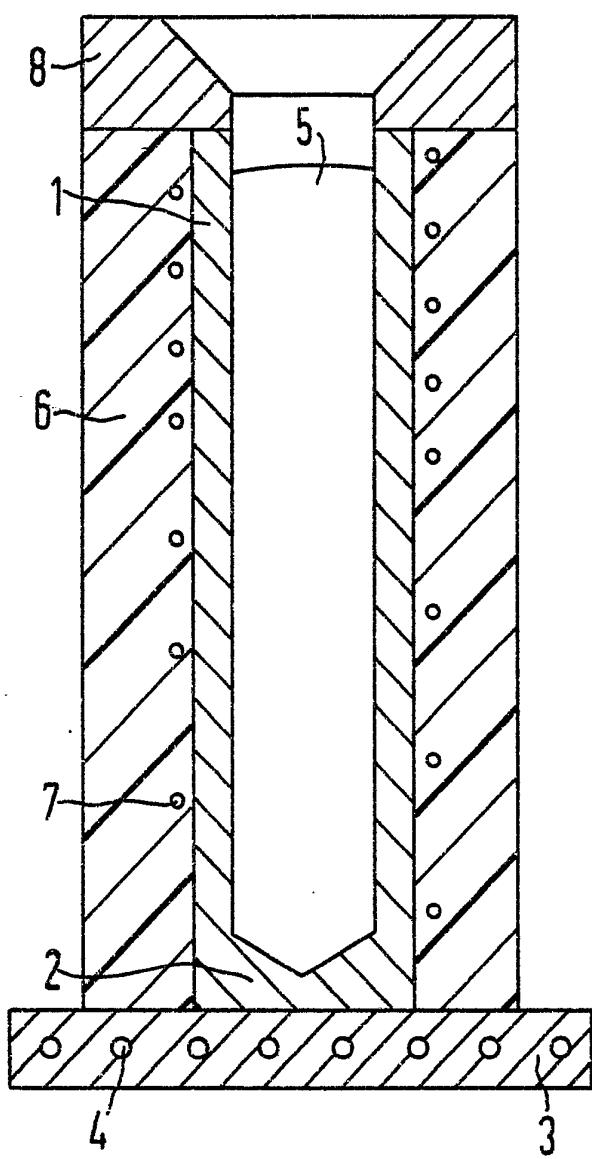
5

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.

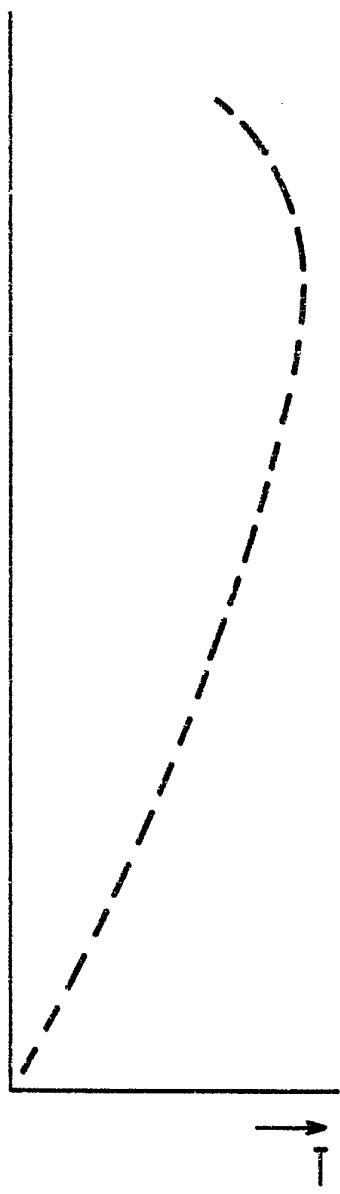
10

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

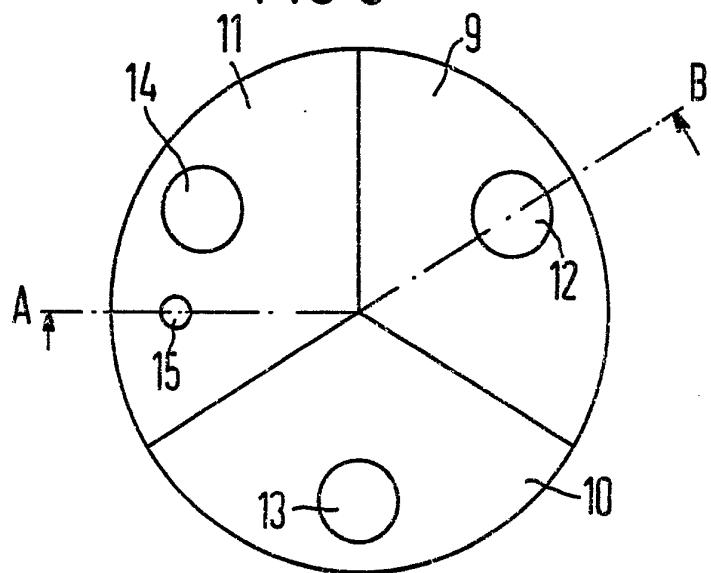
**FIG 1**



**FIG 2**



**FIG 3**



**FIG 4**

