(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) 145828 **B**

(21) Ansøgning nr. 4886/75
(22) Indleveringsdag 30. okt. 1975
(24) Løbedag 30. okt. 1975
(41) Alm. tilgængelig 29. aug. 1976
(44) Fremlagt 14. mar. 1983
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 28. feb. 1975, 2508803, DE

(51) Int.Cl.³ C 30 B 11/02
C 30 B 29/06

(71) Ansøger WACKER-CHEMITRONIC GESELLSCHAFT FUER ELEKTRONIK-GRUNDSTOFFE MBH, 8263 Burghausen/Obb., DE.

(72) Opfinder Bernhard Authier, DE.

(74) Fuldmægtig Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af skiveformede siliciumkrystaller med kolumnastruktur.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af skiveformede siliciumkrystaller, især til anvendelse i solceller og med i retning af den korte akse dannet kolumnastruktur ved ihældning af en siliciumsmelte i en egnet form og efterfølgende størkning med temperaturgradient.

Med den tiltagende knaphed på og fordyrelse af fossile energikilder bliver energifrembringelse ved direkte omsætning af solenergi til elektrisk energi med solceller af stigende betydning. Medens denne form for energifrembringelse allerede i dag er den fremherskende inden for satelitteknikken, er der for længst sat snævre grænser for anvendelsen her på jorden på grund af sådanne solcellers høje pris. Af størst interesse er her siliciumceller, hvor ca. en trediedel af omkostningerne alene afhænger af det anvendte silicium. En kraftig reduktion af på den ene side omkostningerne til halvledermaterialet,

DK 145828 B

men på den anden side også af de omkostninger, der er betinget af videreforarbejdningen til solcelle, er imidlertid forudsætningen for en rationel billig udnyttelse af solenergien.

De krav, der hidtil er stillet til det i solcellerne anvendte silicium, er overordentlig store. Siliciumet skal være enkrystallisk og så perfekt som muligt, dvs. fri for punktfejl, forskydninger, tvillingdannelser, stabelfejl, "swirls" eller kemiske forureninger. Virkningsgraden for solceller fremstillet af den slags materiale svinger mellem 10 og 12% over for de teoretisk mulige 22%. Da siliciumskiverne almindeligvis må afskæres med diamantsave af enkrystalstave med ovennævnte egenskaber, går næsten halvdelen af disse stave tabt som spild. For at indvinde disse tab tilstræber man for øjeblikket at anvende enkrystallinske siliciumbånd, sådan som de fås ved EDFG-fremgangsmåden ("edge defined film fed growth") fra firmaet Tyco, som grundmateriale, hvorved der for sådanne solceller forventes en virkningsgrad på ca. 10%. Ud fra et omkostningssynspunkt ville polykrystallinsk silicium være særlig interessant. Imidlertid har solceller af polykrystallinsk silicium hidtil kun kunnet fremstilles med en - økonomisk uinteressant - virkningsgrad på 1% (jfr. Electronics, 4. april 1974, side 109).

Det er ganske vist kendt fra US patentskrift 3.539.121 at udstøbe metalliske legeringer til genstande med speciel énkrystallinsk struktur. Ifølge tysk fremlæggelsesskrift nr. 1.046.341 kan énkrystallinske formlegemer, især af germanium, også fremstilles ved meget langsom afkøling af en indhældt smelte på en énkrystal, der befinder sig på bunden i en beholder eller et kammer af spektralrent grafit eller kvarts. Silicium lader sig dog ifølge britisk patentskrift nr. 592.303 opnå ved opsmeltning og genstørkning i en kvartsdigel udelukkende i form af et polykrystallinsk produkt, på hvilket der dannes en smal zone med stærkt ødelagt kolumnastruktur og uden fortrinsorientering.

Det er nu opfindelsens formål at fremstille så billige skiveformede siliciumkrystaller som muligt, der egner sig som grundmateriale ved fremstillingen af solceller i kraft af høj renhed og ensartet opbygning.

Dette opnås netop ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen som er ejendommelig ved, at efter ihældning af siliciumsmelten i en tilsvarende udformet støbeform er i det mindste én af de to største over for hinanden liggende begrænsningsflader for smelten i berøring

med en støbeformsflade, idet kontaktfladen med smelten har en temperatur på maksimalt 1200°C, medens den overfor liggende begrænsningsflade for smelten udsættes for en temperatur, der ligger mindst 200-1000°C derudover, men under silicuums smeltepunkt, eller ved kontakt med en yderligere støbeformsflade under maksimalt 1200°C.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendt silicium smeltes i en digel af f.eks. kvarts, under vakuum eller inaktiv gas, og hældes i en til fremstilling af pladeformede legemer egnet form, idet siliciumsmeltens temperatur ved ihældningen ifølge opfindelsen fortrinsvis skal være 1450-1600°C.

Som støbeforme kan anvendes såvel åbne som lukkede forme, Ved den foretrukne udførelsesform for fremgangsmåden hældes det smelteflydende silicium i en foroven åben, snæver kokilleform, hvis bundflade er i berøring med en af de to største begrænsningsflader for den ihældte smelte og på egnet måde, f.eks. ved hjælp af en af en kølevæske gennemstrømmet metalplade, holdes på en temperatur på maksimalt 1200°C, men fortrinsvis mellem 600 og 1000°C, medens man på smeltens frie overflade, f.eks. ved strålevarme såsom ved at nærme en tilsvarende ophedet grafitplade, lader en temperatur indvirke, som ligger mindst 200-1000°C, fortrinsvis fra 200 til 800°C, over støbeformens kølede bundflades, men under siliciums smeltepunkt. Frembringes strålevarmen ved hjælp af en tilsvarende ophedet grafitplade, har det vist sig fordelagtigt at opvarme grafitpladen, der fortrinsvis befinder sig tæt over den frie smelteoverflade, til ca. 1400-1550°C.

For at undgå fugtighed anbefales det desuden at holde de sideflader, der grænser op til støbeformens kontaktflade med den ene af de største begrænsningsflader for smelten, på en temperatur under 1200°C, medens temperaturen på den anden side skal ligge mest muligt over den største kølede kontaktflades temperatur for mest muligt at begrænse en orienteret vækst af den størknende siliciumkrystal indad fra sidefladerne, selv om det ved større plader kun drejer sig om smalle randområder. Den foretrukne temperatur i sidefladerne er derfor 1100 til knap 1200°C.

Som materiale til støbeformen kan eksempelvis vælges siliciumnitrid, formlegemer af siliciumnitrid eller grafit præpareret med siliciumdioxid eller fortrinsvis grafit.

En anden fremgangsmådevariant består i at anvende en støbeform, som er i berøring med begge de største modsatliggende begrænsningsflader for smelten, fortrinsvis således, at disse flader er anbragt verti-

kalt og siliciumsmelten hældes i den herved dannede spalte. Ved denne udførelse af støbeformen, som fortrinsvis ligeledes fremstilles af grafit, skal også støbeformens varmeste kontaktflade med smelten have en temperatur under 1200°C for at undgå befugtning med smelten. Holdes følgelig denne kontaktflades temperatur eksempelvis på knap 1200°C, er det ønskeligt - da temperaturfaldet mellem de to kontaktflader på den anden side ifølge opfindelsen skal være på 200-1000°C - at køle den anden kontaktflade til 200-1000°C, fortrinsvis ca. 400-800°C. For sidefladerne gælder i dette tilfælde en temperaturregulering, der svarer til den, der gælder ved overvejende åbne forme.

Principielt er også dyrkning med podekrystaller mulig, hvorved støbeformens kølede kontaktflade før ihældningen af siliciumsmelten udfyldes med en tynd pladeformet siliciumkrystal, der udfylder denne kontaktflade, og med den ønskede krystallografiske specifikation. En anden variant består i, at man i åbne støbeforme, hvori kun en af de største afgrænsningsflader for smelten er i berøring med en støbeformsflade, nemlig den kølede, med mellemrum eller kontinuerligt hælder siliciumsmelte fra oven, således at det til enhver tid størknede siliciumunderlag bestemmer vækstbetingelserne for den derefter ihældte smelte med hensyn til en ønsket krystallografisk orientering og de pladeformede siliciumkrystaller ifølge opfindelsen vokser op til barrer eller stænger. Temperaturerne efterreguleres herved fortrinsvis løbende inden for de ifølge opfindelsen gældende grænser ved hjælp af egnede mekaniske eller elektroniske programvælgere. Hvis f.eks. overfladen af den løbende påfyldte siliciumsmelte ved hjælp af et egnet strålevarmelegeme udsættes for en temperatur på ca. 1400°C, må støbeformens oprindelige bundflade til stadighed afkøles stærkere under siliciumbarrens vækst for ved størkningsfronten, som kommer i berøring med den efterfyldte siliciumsmelte, at kunne indstille på en temperatur, som ifølge opfindelsen er 400 til maksimalt 1200°C. Tempereringen af formsidefladerne skal reguleres tilsvarende, idet de zoner, der til enhver tid er i kontakt med flydende siliciumsmelte, indstilles på en temperatur på fortrinsvis 1100 til knap 1200°C.

Den ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte siliciumsmelte kan til bestemte formål være doteret før ihældning i støbeformen med tilsvarende doteringsstoffer, f.eks. bor, aluminium, gallium, indium eller arsen, antimon eller phosphor. De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede pladeformede siliciumkrystaller kan meddeles en bestemt krystalorientering ved egnet tilpasning af temperaturparametrene til fremstilling af tilsvarende skiveformede krystaller lige som hos andre halvlederstoffer, der har den egenskab, at de udvider sig ved størkning, såsom f.eks. germanium, galliumarsenid eller galliumphosphid.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede pladeformede siliciumkrystaller frembyder en i retning af den korteste akse opbygget kolumnastruktur af enkrystallinske krystalområder med krystallografisk præferenceorientering og har halvlederegenskaber. Tilsættes smelten doteringsstoffer før ihældningen i støbeformen, fordeler disse sig overordentlig homogent i silicium uden radiale eller aksiale gradienter, hvilket er en fordel når sådanne siliciumkrystaller skal anvendes som grundmateriale i halvlederindustrien, især til elektroniske konstruktionselementer. Det foretrækkes derfor ifølge opfindelsen, at den i støbeformen ihældte siliciumsmelte er en i forvejen med en doteringsstofkoncentration på 5×10^{14} til 5×10^{18} atomer doteringsstof pr. kubikcentimeter forsynet siliciumsmelte.

De skiveformede siliciumkrystaller, der fremstilles ifølge opfindelsen, udmærker sig ved en høj levetid for minoritetbærerne. Som grundmateriale til solceller udgør de en forudsætning for disses billiggørelse. Med en opnåelig virkningsgrad på mere end 10% og ved betydelig lavere fremstillingsomkostninger er de på højde med de fleste hidtil anvendte enkrystallinske materialer. Virkningsgraden kan ved hjælp af en særlig overfladeætsning forhøjes yderligere, da f.eks. krystalområder, der er vokset i 100-retning angribes kraftigere på overfladen af ætsningen end andre områder. Den slags overflader, der er gjort specifikt ru, har i det mindste delvis en virkning som sorte celler med betydelig forøget lysabsorption og herved yderligere forhøjet virkningsgrad.

De følgende eksempler tjener til yderligere at illustrere fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel 1

I en kvartsdigel smeltes 1000 g højrent polykrystallinsk silicium, som er doteret med 2 x 10^{15} boratomer, opvarmes til 1500°C og hældes i støbeformen.

Støbeformen består af en cylinderformet grafitblok med en diameter på 200 mm, i hvilken den formgivende udhuling på 100 x 100 x 70 mm er fræset ud. Før siliciumsmelten hældes i, opvarmes denne støbeform ved hjælp af et induktivt opvarmet strålerør af grafit, men samtidig køles formens bund med en vandkølet kobberplade, så at bundfladen, altså den støbeformsflade, der kommer i berøring med en af de største begrænsningsflader for smelten, har en temperatur på ca. 800°C. Den frie overflade af den ihældte siliciumsmelte udsættes derimod for en varmestråling fra en til 1500°C opvarmet grafitplade, der befinder sig ca. 2 cm over smelteoverfladen.

Under disse termiske betingelser størkner siliciumsmelten uden at befugte grafitformen til en plade, der - for ikke at fremkalde termiske spændinger - langsomt afkøles til stuetemperatur i løbet af flere timer.

Den på denne måde fremstillede siliciumkrystal frembyder en vinkelret på den største overflade, altså i den korteste akses retning, dannet søjlestruktur af enkrystallinske krystalområder.

Til fremstilling af solceller skæres af denne plade skiver på ca. 500 µ's tykkelse med de i halvlederteknikken almindeligt anvendte diamantsave. De herved opnåede skiver frembyder en lodret på skiveoverfladen rettet søjlestruktur af enkrystallinske krystalområder. De af disse skiver ved kendt teknik fremstillede solceller har en virkningsgrad på 10-11%.

Eksempel 2

I en kvartsdigel smeltes 20 g højrent polykrystallinsk silicium, som er doteret med 2 x 10^{15} boratomer, opvarmes til 1550°C og hældes i støbeformen.

Støbeformen består af en grafitblok med et tværsnit på 150 x 150 mm og en højde på 200 mm. Grafitblokken er i midten langs sin længdeakse skåret i to dele, idet en del indeholder en spalteformet udfræsning med en geometri svarende til den siliciumskive, der skal støbes. De to dele skrues igen sammen med grafitskruer, således at den glatte flade på den anden grafitdel lukker den spalteformede udfræsning. Foroven er spalten udvidet til en tragtformet ihældningsåbning.

Støbeformens to dele holdes nu under smeltens ihældning på to forskellige temperaturer, således at der mellem de to største over for hinanden liggende spalteflader dannes en temperaturgradient. Den ene flades temperatur er således ca. 400°C og den modsatte flade ca. 1100°C. Under disse betingelser størkner smelten i en søjlestruktur med hovedsagelig parallelt med temperaturgradienten rettede enkrystallinske krystalområder.

Efter afkøling kan den lille siliciumplade - uden at have befugtet grafitformen - tages ud af formen. Der fjernes et tyndt lag af den side, der under størkningen har befundet sig på den varme side, fra den lille siliciumplade ved bortætsning. De af den lille siliciumplade ved kendt teknik fremstillede solceller har en virkningsgrad på 8-10%.

P A T E N T K R A V.

1. Fremgangsmåde til fremstilling af skiveformede siliciumkrystaller især til anvendelse til solceller, og med i retning af den korteste akse dannet kolumnastruktur ved ihældning af en siliciumsmelte i en egnet form og efterfølgende størkning med temperaturgradient, k e n d e t e g n e t ved, at efter ihældning af siliciumsmelten i en tilsvarende formet støbeform er i det mindste én af de to største over for hinanden liggende begrænsningsflader for smelten i berøring med en støbeformsflade, idet kontaktfladen med smelten har en temperatur på maksimalt 1200°C, medens den overfor liggende begrænsningsflade for smelten udsættes for en temperatur, der ligger mindst 200-1000°C derover, men under siliciums smeltepunkt, eller ved kontakt med en yderligere støbeformsflade under maksimalt 1200°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at støbeformen overvejende består af grafit.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 og/eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at siliciumsmeltens temperatur ved ihældning i støbeformen er 1450-1600°C.

4. Fremgangsmåde ifølge ethvert af kravene 1-3, k e n d e t e g n e t ved, at den i støbeformen ihældte siliciumsmelte er en i forvejen med en doteringsstofkoncentration på 5×10^{14} til 5×10^{18} atomer doteringsstof pr. kubikcentimeter forsynet siliciumsmelte.

Fremdragne publikationer:

DE patent nr. 1046341
GB patent nr. 592303
US patent nr. 3536121 .

Langkjær København