



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102421947 B

(45)授权公告日 2016.09.28

(21)申请号 201080021254.1

(22)申请日 2010.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102421947 A

(43)申请公布日 2012.04.18

(30)优先权数据

61/209582 2009.03.09 US

61/224730 2009.07.10 US

61/237965 2009.08.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2011.11.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/026639 2010.03.09

(87)PCT国际申请的公布数据

W02010/104838 EN 2010.09.16

(73)专利权人 1366科技公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 E·M·萨赫斯 R·L·华莱士

E·T·汉特苏 A·M·罗伦斯

G·D·S·赫德尔森 R·荣茨克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 杜娟娟 王忠忠

(51)Int.Cl.

G30B 15/00(2006.01)

G03B 19/02(2006.01)

(56)对比文件

US 4670096, 1987.06.02, 说明书第2栏第7行至第4栏第41行, 实施例1, 附图1-2.

US 4670096, 1987.06.02, 说明书第2栏第7行至第4栏第41行, 实施例1, 附图1-2.

US 5275226 A, 1994.01.04, 说明书第2栏第22行至第7栏第45行, 附图1-11.

US 5275226 A, 1994.01.04, 说明书第2栏第22行至第7栏第45行, 附图1-11.

审查员 朱莹

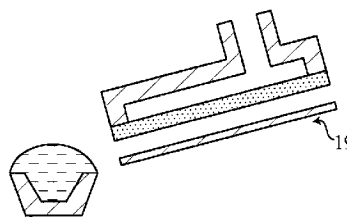
权利要求书5页 说明书29页 附图29页

(54)发明名称

从已熔化材料制造薄半导体本体的方法和装置

(57)摘要

将压差施加到模具板两侧,并且在模具板上形成半导体(例如硅)晶圆。压差的松弛允许晶圆的释放。模具板可以比熔化物冷。热量几乎仅穿过形成的晶圆的厚度提取。液体和固体界面基本平行于模具板。固化体的温度横跨其宽度是基本统一的,导致低应力和低位错密度以及较高的结晶质量。模具板必须允许气体流动通过。熔化物能够通过以下方式引入到模具板:与熔化物的顶部全区域接触;以水平或竖直的方式或介于其间的方式来回在熔化物与模具板的部分区域接触来回移动;以及通过将模具板沾入到熔化物中。能够通过多种方式来控制晶粒尺寸。



1. 一种制造半导体本体的方法,所述方法包括以下步骤:
 - a. 提供具有表面的熔化的半导体材料;
 - b. 提供包括成形表面的多孔模具;
 - c. 提供压差状态,使得所述成形表面的至少一部分处的压力小于在已熔化材料表面的压力;
 - d. 使所述成形表面与已熔化材料接触一段接触持续时间,使得对于接触持续时间的至少一部分,提供压差状态使得半导体材料的本体在所述成形表面上固化;
 - e. 引起所述成形表面相对于熔化半导体材料的运动,其中固化的本体在所述成形表面上;以及
 - f. 将固化本体自所述成形表面分离。
2. 根据权利要求1所述的方法,提供压差状态的步骤包括在已熔化材料表面提供大气压以及在所述成形表面提供小于大气压的压力。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述小于大气压的压力是部分真空。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中提供压差状态的步骤包括在已熔化材料表面提供超过大气压的压力以及在成形表面提供大气压。
5. 根据权利要求1所述的方法,所述模具包括单个成形表面,所述单个成形表面接触熔化半导体材料的表面。
6. 根据权利要求1所述的方法,所述模具包括多个表面,所述多个表面相对于彼此倾斜,接触步骤包括将模具沾浸到所述已熔化材料中,使得所述已熔化材料接触所述多个表面。
7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述模具包括正交表面。
8. 根据权利要求1所述的方法,还包括在使所述成形表面与已熔化材料接触的步骤之前,使所述成形表面相对于已熔化材料的表面倾斜的步骤,使得所述成形表面的仅仅一部分与已熔化材料表面进行初始接触。
9. 根据权利要求1所述的方法,还包括在使所述成形表面与已熔化材料接触的步骤之后,使所述成形表面相对于重力场倾斜的步骤,使得已熔化材料从所述成形表面流走。
10. 根据权利要求1所述的方法,还包括在引起所述成形表面相对于已熔化材料的运动的步骤期间或之后,使所述成形表面绕具有垂直于所述成形表面的分量的轴线旋转的步骤,使得已熔化材料从所述成形表面流走。
11. 根据权利要求1所述的方法,还包括在引发成形表面相对于已熔化材料的运动的步骤之后,提供压力状态的步骤,使得所述成形表面与所述固化本体之间的压力比所述固化本体的自由面处的压力大,所述自由面背对所述成形表面的方向。
12. 根据权利要求1所述的方法,还包括在所述成形表面与已熔化材料之间设置功能性材料的步骤,所述功能性材料选择为促进从下组中选择的功能:
 - a. 抑制晶粒生长的成核;
 - b. 防止杂质从模具迁向固化半导体本体;
 - c. 加强固化半导体本体从所述成形表面的释放;以及
 - d. 促进晶粒生长在固化半导体本体的特定位置处的成核。
13. 根据权利要求1所述的方法,还包括以下步骤:

a. 在引发相对运动的步骤之前,在固化半导体材料上设置包括氧化物的功能性材料的步骤,所述固化半导体材料指定为牺牲固化体;

b. 使固化的牺牲固化半导体本体熔化,从而在所述已熔化材料上留下功能体;以及

c. 使所述成形表面与已熔化材料上的功能体接触第二接触持续时间,使得对于第二接触持续时间的至少一部分:

i. 提供压差状态;以及

ii. 所述成形表面的至少一部分处于半导体材料的熔点以下的温度,

使得具有自由面的半导体材料的本体在所述成形表面上固化。

14. 根据权利要求13所述的方法,还包括在使所述成形表面与所述功能体接触的步骤之前,引发所述成形表面相对于功能体的相对运动的步骤,使得它们分开一段时间。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中使所述成形表面与所述功能体接触的步骤包括在熔化牺牲体的步骤期间保持所述成形表面与所述功能体相接触。

16. 根据权利要求12所述的方法,设置功能性材料的步骤包括将功能性材料设于所述成形表面。

17. 根据权利要求12所述的方法,设置所述功能性材料的步骤包括将功能性材料设于已熔化材料的表面。

18. 根据权利要求17所述的方法,已熔化材料包括硅,设置功能性材料的步骤包括将固化的功能性材料的本体设于熔化硅的表面,以及使熔化硅的表面处的环境富氧,从而产生熔化硅的表面上的 SiO_2 本体,还包括使成形表面与 SiO_2 本体相接触的步骤。

19. 根据权利要求12所述的方法,所述功能性材料从由氧化硅、二氧化硅、碳化硅、氮化硅、硅、氮氧化硅、碳氧化硅、以及氮化硼所组成的组中选择。

20. 根据权利要求1所述的方法,还包括在使所述成形表面与已熔化材料相接触的步骤之前在所述成形表面与已熔化材料之间的位置处设置优选的成核剂。

21. 根据权利要求12所述的方法,所述功能性材料从由硅和二氧化硅构成的组中选择。

22. 根据权利要求1所述的方法,还包括应用非润湿弯月部控制元件来从固化体本体分离粘附的已熔化材料的步骤。

23. 根据权利要求22所述的方法,所述弯月部控制元件包括基本不被已熔化材料润湿的本体,具有相对于已熔化材料和大气压大于60度的润湿角。

24. 根据权利要求22所述的方法,所述弯月部控制元件包括杆。

25. 根据权利要求1所述的方法,所述成形表面包括基本无纹理的表面。

26. 根据权利要求1所述的方法,所述成形表面包括纹理化的表面。

27. 根据权利要求26所述的方法,所述纹理化的表面包括对应于要形成在固化半导体材料中的光捕集纹理的形状。

28. 根据权利要求26所述的方法,所述纹理化的表面包括对应于要形成在固化半导体材料中的电极定位纹理的形状。

29. 根据权利要求26所述的方法,所述纹理化的表面具有特性化的特征尺度,并且固化的半导体本体具有小于该特性化的特征尺度的厚度。

30. 根据权利要求1所述的方法,所述多孔模具包括选择由石墨、碳化硅、氮化硅、硅石、氮氧化硅、碳氧化硅、以及氮化硼组成的组中的材料。

31. 根据权利要求1所述的方法,所述多孔模具包括烧结粉末本体。
32. 根据权利要求1所述的方法,所述多孔模具包括石墨本体。
33. 根据权利要求1所述的方法,所述多孔模具包括已经被加工成多孔的初始为固体硅的本体。
34. 如权利要求1所述的方法,所述多孔模具包括具有已贯通形成的孔的初始为固体硅的本体。
35. 如权利要求34所述的方法,所述孔包括锥形孔。
36. 如权利要求34所述的方法,还包括位于穿过固体本体的孔中的多孔材料。
37. 根据权利要求1所述的方法,所述多孔模具包括多孔硅的本体。
38. 根据权利要求37所述的方法,通过在硅本体的表面上沉积金属晶种层以及然后蚀刻被种植晶种的硅本体而形成所述多孔硅。
39. 根据权利要求33所述的方法,所述多孔模具还包括氧化硅的至少一个外表面层。
40. 根据权利要求1所述的方法,还包括控制所述成形表面的选定位置的晶粒生长的成核的步骤。
41. 根据权利要求40所述的方法,控制成核的步骤从由下列步骤构成的组中选择:
 - a. 提供具有空间变化的厚度的模具;
 - b. 提供相对于成形表面在空间上变化的压差;
 - c. 提供具有在空间上变化的热绝缘的模具;
 - d. 提供具有在空间上变化的纹理的成形表面;
 - e. 提供具有在空间上变化的热扩散率的模具;
 - f. 在成形表面设置特定区域温度分布;以及
 - g. 在首先接触已熔化材料的成形表面上的位置处设置晶种。
42. 根据权利要求1所述的方法,还包括控制所述成形表面的选定位置处的晶粒生长的方向性的步骤。
43. 根据权利要求42所述的方法,控制晶粒生长的方向性的步骤从由下列步骤构成的组中选择:
 - a. 提供具有在空间上变化的厚度的模具;
 - b. 提供相对于所述成形表面在空间上变化的压差;
 - c. 提供具有在空间上变化的热绝缘的模具;
 - d. 提供具有在空间上变化的纹理的成形表面;
 - e. 提供具有在空间上变化的热扩散率的模具;
 - f. 在所述成形表面设置特定区域的温度分布;以及
 - g. 在首先接触已熔化材料的所述成形表面上的位置处设置晶种。
44. 根据权利要求1所述的方法,所述模具包括增压室。
45. 根据权利要求44所述的方法,所述模具包括模具板,所述增压室包括设计成加强模具板对抗任何过度压力的结构。
46. 根据权利要求44所述的方法,所述增压室包括具有至少两个腔的复合增压室,其中提供压差状态的步骤包括提供两种不同的压差状态,使得所述成形表面的至少两个不同部分处的压力小于已熔化材料表面处的大气的压力,并且进一步包括在接触步骤期间使一个

腔相对于另一个移动以改变两种不同压力状态的相对位置的步骤。

47. 根据权利要求1所述的方法,进一步在其中:

a. 设置已熔化材料的步骤包括在容器中设置已熔化材料,所述容器具有至少一个壁,使得存在已熔化材料的弯月部,该弯月部外凸的曲率背对具有位于壁上方的最靠上部分的容器;以及

b. 使所述成形表面与已熔化材料接触的步骤包括使所述成形表面靠着外凸的弯月部移动。

48. 根据权利要求47所述的方法,引发相对运动的步骤包括引发所述成形表面与所述已熔化材料之间的基本线性相对运动。

49. 根据权利要求48所述的方法,引发相对运动的步骤包括引发基本垂直于局部重力场的相对运动。

50. 根据权利要求48所述的方法,引发相对运动的步骤包括引发具有与局部重力场对准的分量的相对运动。

51. 根据权利要求1所述的方法,设置压差状态的步骤包括:

a. 邻近模具表面的第一区域设置第一压差;以及

b. 在模具表面的多个离散位置处设置第二不同的压差。

52. 根据权利要求1所述的方法,还包括抑制已熔化材料的表面的振荡运动的步骤。

53. 根据权利要求1所述的方法,设置已熔化材料的步骤包括在容器中设置已熔化材料,使得已熔化材料具有小于5mm的深度。

54. 根据权利要求1所述的方法,所述提供压差状态的步骤包括颠倒压差的方向,使得力沿背对成形表面的方向施加在固化材料上。

55. 根据权利要求1所述的方法,还包括提供模具的成形表面和已熔化材料的表面,所述成形表面和已熔化材料的表面在其空间范围内各自处于统一的初始温度。

56. 根据权利要求1所述的方法,接触步骤包括使所述成形表面与已熔化材料的表面接触,使得所述成形表面的每个部分与已熔化材料接触相同的持续时间。

57. 根据权利要求56所述的方法,接触步骤包括提供成形表面相对于已熔化材料的表面的渐进的相对扫移。

58. 根据权利要求1所述的方法,进一步在其中,模具具有有限的热容量,使得所述成形表面的温度上升到等于已熔化材料的温度的温度,使得之后没有附加的已熔化材料固化。

59. 根据权利要求1所述的方法,还包括通过减小初始固化层与模具之间的接触面积来减小模具与固化体之间的热传递系数的步骤。

60. 根据权利要求59所述的方法,控制热传递系数的步骤包括调节压差状态的大小。

61. 根据权利要求59所述的方法,提供模具的步骤包括提供具有透气性、空隙率和厚度的模具,所述透气性、空隙率和厚度选择为结合已熔化材料的过热来控制压差状态的大小随时间的变化,以限定用于热传递系数的接触面积。

62. 根据权利要求1所述的方法,其中,形成的晶圆具有低于已熔化材料中的杂质水平的杂质水平。

63. 根据权利要求62所述的方法,其中,杂质的较低水平通过分离作用完成,并且固化前沿的前进保持足够慢以允许分离发生。

64. 根据权利要求1所述的方法,还包括具有低分离系数的掺杂剂。

65. 根据权利要求64所述的方法,还包括添加镓、砷、磷或锑的步骤,并且已熔化材料是硅。

66. 根据权利要求64所述的方法,还包括添加材料以补充熔化物的步骤,该材料具有等于最终晶圆中的期望浓度的掺杂剂浓度。

67. 根据权利要求1所述的方法,将所述固化本体分离的步骤包括减少压差测量状态的程度。

68. 根据权利要求1所述的方法,其中使所述成形表面与已熔化材料接触的步骤被进行使得所述成形表面的至少一部分处于半导体材料的熔点以下的温度。

69. 根据权利要求1所述的方法,还包括在使所述成形表面与已熔化材料接触的步骤之前,相对于已熔化材料的表面定向所述成形表面的步骤,使得所述成形表面的仅仅一部分与已熔化材料进行初始接触。

70. 一种制造半导体本体的方法,所述方法包括以下步骤:

- a. 提供具有表面的熔化的半导体材料;
- b. 提供包括成形表面的多孔模具;
- c. 提供压差状态,使得所述成形表面的至少一部分处的压力小于在已熔化材料表面的压力;
- d. 使所述成形表面与已熔化材料接触一段接触持续时间,使得对于接触持续时间的至少一部分:
 - i. 提供压差状态;以及
 - ii. 所述成形表面的至少一部分处于半导体材料的熔点以下的温度,使得半导体材料的本体在所述成形表面上固化;
- e. 引起所述成形表面相对于熔化半导体材料的运动,其中固化的本体在所述成形表面上;以及
- f. 减小压差状态的程度,从而促进固化本体自所述成形表面分离。

71. 一种用于制造半导体本体的装置,所述装置包括:

模具板,其包括成形表面,该成形表面:

- i. 多孔;
- ii. 耐火;
- iii. 平面的;以及
- iv. 适合于接触熔化半导体的使用;以及所述模具板的背面,其中所述背面与所述成形表面间隔开并限定出一个区域,在该区域中形成第一压力,该第一压力低于在所述成形表面处的第二压力。

72. 根据权利要求71所述的装置,还包括坩埚,该坩埚由用来容纳在所述第二压力熔化的半导体的适当材料制成。

从已熔化材料制造薄半导体本体的方法和装置

[0001] 相关文件

[0002] 本发明要求以Emanuel M. Sachs, Richard L. Wallace, Eerik T. Hantsoo和Adam M. Lorenz名义在2009年3月9日提交的题为“METHOD AND APPARATUS OF MAKING THIN SEMICONDUCTOR SHEETS FORM MOLTEN MATERIAL”的美国临时申请No. 61/209,582; 以Emanuel M. Sachs, Richard L. Wallace, Eerik T. Hantsoo和Adam M. Lorenz的名义在2009年7月10日提交的题为“DIRECT KERFLESS SILICON WAFER PROCESS”的美国临时申请No. 61/224,730; 以及以Emanuel M. Sachs, Richard L. Wallace, Adam M. Lorenz, Eerik T. Hantsoo和George David Stephen Hudelson名义在2009年8月28日提交的题为“KERFLESS SILICON WAFER FORMING PROCESSES”的美国临时申请No. 61/237,965的优先权, 这些申请中的每个均通过参考的方式全部并入本文。

背景技术

[0003] 本文中公开的发明是制造硅片的方法, 其可以稍后用作预成形件, 该预成形件被再结晶以生成用于制造硅太阳能电池的高品质衬底。文中公开的其他发明是制造硅薄片的方法, 该硅薄片可用于制造太阳能电池而无需再结晶。本文中公开的方法还可以用于从熔化的除硅以外的半导体材料制造薄片。

[0004] 在以Emanuel M. Sachs, Jame G. Serdy, Eerik T. Hantsoo及麻省理工学院的名义于2008年6月26日提交, 指定美国并要求在2007年6月26日所提交的美国临时申请No. US60/937,129的优先权的题为“薄膜胶囊中半导体晶圆的再结晶及相关工艺(RECRYSTALLIZATION OF SEMICONDUCTOR WAFERS IN A THIN FILM CAPSULE AND RELATED PROCESSED)”的专利合作条约申请No. PCT/US2008/008030中公开了多种工艺。在这些申请中公开的技术可用来使半导体再结晶成不同的晶型, 并且该技术在文中被称为囊内再结晶(RIC)技术。该RIC PCT申请和该美国临时申请通过参考的方式全部并入本文。文中公开的方法能用来制造起始材料半导体片材预成形件, 该预成形件稍后使用RIC技术再结晶。

[0005] 在以Emanuel M. Sachs和Jame G. Serdy及麻省理工学院的名义于2008年2月15日提交的题目为“SOLAR CELL WITH TEXTURED SURFACES”的专利合作条约申请No. PCT/US2008/002058中公开了特定的处理方案和结构, 且该专利合作条约申请指定美国并主张2007年2月15日所提交的美国临时申请No. US60/901,511及2008年1月23所提交的美国临时申请No. US61/011,933的优先权。该PCT申请以及所述两个美国临时申请通过参考的方式全部并入本文。在本文中, 这些申请中公开的技术被统称为自对准电池(Self Aligned Cell, SAC)技术。本文中公开的方法可以用来制造纹理化的半导体晶圆, 以用作在SAC专利申请中所公开的自对准电池的起始工件。

发明内容

[0006] 在图3A、3B、3C和3D中所示的在此所公开的方法的一个实施例中, 保持有硅熔化物13, 并且诸如石墨的多孔耐火材料的冷却板15经过该熔化物, 使得该耐火材料接触熔化物

的顶部15。真空17被施加到多孔耐火板的顶部,以通过该冷却板移去环境大气。一旦与熔化物相接触,则两个事件基本同时发生:1)硅凝固于多孔耐火薄板的冷却表面;以及2)真空将硅保持于耐火薄板。结果在冷的耐火衬底上形成硅薄板19。在排放真空17之后,可以将硅从耐火薄板释放。由于耐火薄板在接触硅熔化物13时是冷的,因此存在很少或不存在与耐火薄板5的粘结。除了硅之外,该方法还可被用来形成其他半导体的薄板。以下论述使用硅作为初始示例并且稍后进行概括。

附图说明

[0007] 图1是用于本文中发明的增压室和耐火模具板的示意性图示;

[0008] 图2是具有纹理化表面的这种增压室与耐火模具板的示意性图示;

[0009] 图3A、3B、3C和3D是使用诸如图1中所示的增压室的本文中发明的方法步骤的示意性图示,其中,图3A示出了接触熔化物表面的耐火板;图3B示出了形成在模具板上的半导体板;图3C示出了从熔化物去除的增压室和模具板组件;以及图3D示出了一旦释放增压室内的真空后便从模具板释放的已形成的半导体板;

[0010] 图4A、4B、4C和4D是使用诸如图1所示的增压室的本文中发明的半连续实施例的方法步骤的示意性图示,其中,图4A示出了接近熔化物表面的耐火板,该熔化物表面在坩埚上方延伸到坩埚的边缘之外;图4B示出了随着模具板横跨熔化物的表面移动而在模具板上形成的半导体板;图4C示出了在已经移动经过熔化物之后从熔化物去除的增压室和模具板组件;以及图4D示出了一旦释放增压室中的真空后从模具板处释放的已形成的半导体板;

[0011] 与图4A-4D所示的类似,图5A、5B、5C和5D是使用诸如图1所示的增压室的本文中发明的另一半连续实施例的方法步骤的示意性图示,但其中增压室经过熔化物表面,使得模具板表面相对于熔化物表面倾斜,其中,图5A示出了耐火板接近熔化物表面;图5B示出了在模具板上形成半导体板;图5C示出了从熔化物处去除的增压室和模具板组件;以及图5D示出了从模具板释放的已形成的半导体板;

[0012] 图6是诸如图1所示的增压室和耐火模具板的示意性图示,其具有加强耐火板的垫板;

[0013] 图7A、7B和7C是使用诸如图1所示的增压室的本文中发明的方法步骤的示意性图示,该增压室具有具有非常大尺度的纹理的模具板,从而提供具有这种大尺度纹理的半导体板,其中图7A示出了纹理化的耐火板;图7B示出了具有与粘结到其的半导体衬合外壳的纹理化的耐火板;以及图7C示出了从模具板释放的已形成的纹理化的半导体板;

[0014] 图8A-8E以截面图的形式示意性地示出了从与已熔化材料的熔化物表面几乎面对面接触退回模具成形表面并旋转模具表面以使已熔化材料聚集在该成形表面的边缘处的方法和装置的五个阶段;

[0015] 图9A-9C以截面图的形式示意性地示出了通过朝向熔化物表面向下倾斜成形表面来将模具成形表面引导至已熔化材料的熔化物表面,以逐渐建立几乎面对面的接触的方法和装置三个阶段;

[0016] 图10A-10E以截面图的形式示意性地示出了通过在已熔化材料聚集在成形表面的边缘处时使成形表面倾斜远离熔化物表面而从与已熔化材料的熔化物表面几乎面对面的接触退回模具成形表面的方法和装置的五个阶段;

- [0017] 图11示意性地示出了具有部分浸没的石墨的边缘的坩埚；
- [0018] 图12示意性地示出了具有用于抑制波动的浸没挡板的坩埚；
- [0019] 图13A和13B以截面图的形式示意性地示出了利用弯月部控制元件从已形成的半导体本体中分离已熔化材料的弯月部的方法和装置的两个阶段，其中弯月部控制元件位于熔化物的自由面上方并且未被已熔化材料润湿；
- [0020] 图14A和14B以截面图的形式示意性地示出了利用未被已熔化材料润湿的部分浸没的弯月部控制元件从已形成的半导体本体中分离已熔化材料的弯月部的方法和装置的两个阶段；
- [0021] 图15示意性地示出了坩埚的截面图，在坩埚内具有可以通过其泵送已熔化材料的凸起狭缝，用于在模具成形表面呈现局部突起的液面；
- [0022] 图16示意性地示出了坩埚的截面图，该坩埚具有凸起的移动挡水板，已熔化材料可在该移动挡水板上方流动，该移动挡水板用于在移动模具表面呈现局部凸起的液面；
- [0023] 图17A和17B示意性地示出了利用磁流体动力学原理在熔化物中设置凸起的凸部的方法和装置的两个阶段；
- [0024] 图18示意性地示出了用于生长具有相对较大晶粒尺寸的晶体的籽晶(seed crystal)；
- [0025] 图19示意性地示出了相对较大且相对较弱的真空增压室，该真空增压室中设有移动的、相对较小且相对较强的真空增压室；
- [0026] 图20示意性地示出了具有模具表面的模具板的横截面，其具有朝向增压室的盲孔，用于局部真空分布(vacuum profile)控制；
- [0027] 图21示意性地示出了具有成形表面的模具板的横截面，其包括具有不同导热性的区域，用于局部真空分布控制；
- [0028] 图22A和22B以截面图的形式示意性地示出了将模具设置在已熔化材料的熔化物附近，然后移动该模具竖直经过熔化物表面，使得本体固化在模具上的方法和装置的两个阶段；
- [0029] 图23A和23B以截面图的形式示意性地示出了将模具竖直地引入至已熔化材料的熔化物中的方法和装置的两个阶段；
- [0030] 图24以截面图的形式示意性地示出了设置其上具有大量已熔化材料的模具以及从模具板的相对侧(通常位于其下方)进行抽取的真空的方法和装置；
- [0031] 图25以截面图的形式示意性地示出了用于从模具表面分离已形成的固化本体的脱模销的机构；
- [0032] 图26以截面图的形式示意性地示出了用于从模具表面分离已形成的固化本体的脱模板的机构；
- [0033] 图27以截面图的形式示意性地示出了用于辅助将模具板紧固到模具组件以及从模具板处释放已形成的晶圆的双增压室组件；
- [0034] 图28以截面图的形式示意性地示出了模具表面，其延伸超出相对真空应用的区域，从而形成比模具表面的面积范围更小的固化本体；
- [0035] 图29以截面图的形式示意性地示出了具有弯曲边缘从而形成更容易从模具表面分离的固化本体的模具表面；

- [0036] 图30示意性地示出了由不同材料和不同厚度的几个层组成的多孔模具；
- [0037] 图31A示意性地示出了具有表面纹理的多孔模具板的横截面；
- [0038] 图31B示出了图31A的多孔模具板，其被应用相对较弱的真空，从而在模具表面与熔化的成型材料之间生成相对少量的接触面积；
- [0039] 图31C示出了图31A的多孔模具板，其中已应用了相对较强的真空，从而在模具表面与熔化的成型材料之间生成相对大量的接触面积；
- [0040] 图32A、32B、32C、32D和32E示意性地示出了在已熔化材料的表面上设置和使用功能性材料的方法的步骤；
- [0041] 图33A、33B、33C、33D、33E、33F、33G和33H示意性地示出了生长牺牲晶圆、在牺牲晶圆上生长功能性材料、熔化掉该牺牲晶圆、使功能性材料离开熔化物表面上的晶圆、在功能性材料处使模具成形表面与熔化物接触以及在成形表面处固化已形成的晶圆以及从模具表面处去除已形成的晶圆的的方法的步骤；
- [0042] 图34示意性地示出了具有圆锥形通孔的衬底(通常为硅)的截面图；
- [0043] 图35示意性地示出了用作具有模具表面的模具板的衬底(通常为硅)的截面图，该衬底具有激光切割的粉末填充孔；
- [0044] 图36示意性地示出了用作具有模具表面的模具板的衬底(通常为硅)的截面图，该衬底具有部分氧化的多孔硅内部、以及一个或多个多孔 SiO_2 外层；
- [0045] 图37以流程图的形式示意性地示出了利用金属种层和激光增强的无电涂敷制造多微孔硅衬底的本文中发明的方法步骤；以及
- [0046] 图38示意性地示出了用作具有模具表面的模具板的衬底(通常为硅)的截面图，该衬底具有块的硅内部，并被氧化的多孔硅塞和一个或多个块的 SiO_2 外层穿透。

具体实施方式

[0047] 首先论述本文中公开的本发明的一般方面。在一般方面之后，将详细论述各种变型。

[0048] 首先，将在批量实施中论述本发明的一个方面，其中，如参照图3A-3B示意性示出的，每次制造一个半导体薄板。在这种情况下，半导体熔化物13可以容纳在由石墨、硅石、碳化硅、氮化硅和其他材料制成的、已知的用来容纳熔化的硅的非常常规的坩埚11中。如图1中详细示出的，例如通过在石墨块中机加工出腔3来创建真空增压室1。石墨薄板5粘附于真空增压室1的底部。该薄板优选地具有很好程度的透气性(具有高孔隙率和/或相对较薄)。真空增压室优选地为可用的最少孔石墨。真空增压室也可以由无孔陶瓷制成。本文中，所述薄板将被称作模具板。在端口7处应用真空抽吸。通过结构性构件(未示出)从上面支撑真空增压室1和模具板5的组件8。真空端口7的延伸部可以用作该结构性构件，或者可以设置独立的结构性构件。现在，参照图3A，使组件8与熔化物13的表面15如在图3A中的那样相接触。允许组件以与熔化物接触的形式停留指定的时期，或许为大约1秒。组件与熔化物之间的接触时间将根据以下因素而变化，这些因素包括但不限于：熔化物的温度、模具板的温度、模具板的厚度以及将要制造的硅板的期望厚度。因为模具板5的温度比硅的凝固点低，因此如图3B所示的那样，硅板凝固到模具板上。因此，该过程是导致硅熔化物13冷却到熔点、然后熔化热被吸取的瞬变热传递，从而导致固态硅在模具板上的累积19。通常，模具板的温度应

当保持低于熔化的材料的凝固点。更通常地,模具板的至少一部分应当在模具板与熔化的材料接触的至少一部分时间内处于低于凝固点的温度。以硅作为示例,凝固点/熔点为1412℃。保持模具板的有用范围可以从室温到1300℃,其中很可能的范围为900℃-1200℃,但任何低于凝固点/熔点的温度均是合适的,这取决于总体情况。

[0049] 真空的主要目的在于使硅板19暂时地保持挨着模具板5。在形成硅板之后将硅板19从模具板5容易地去除是有帮助的。如果硅板将简单地落下则是非常有帮助的。然而,硅板在形成时粘结于模具板5是非常重要的。真空17实现了这一目的。在不存在真空的情况下,在模具板与熔化的硅13接触了适当时长之后将其移除时,固化的硅19将有可能在后面保留在熔化物的顶部15上,然而其将再熔化。实际上,为了从熔化物13、15移除固化的硅板19,需要显著的粘结,这是因为熔化硅的表面张力正在将硅板19保持向下。

[0050] 在指定的时间周期之后,将组件8提起到熔化物13之外,这时组件8上载有粘附于其的硅板19,如图3C所示。最后,在图3D中,释放真空17,并且可将形成的硅板19与模具板5分开。在释放真空17后,硅板19可以简单地落下。然而,一些少量的剩余粘结将抑制硅板落下。一种方法是向组件8的增压室施加正气压,以吹离板19。另一种方法是提供某种轻微的机械移除。后面将详细论述这种技术。

[0051] 石墨模具板5必须具有足够的孔隙率,以允许足以实现对硅板19的粘结目的的抽吸。存在非常多种等级的石墨,覆盖非常大范围的孔隙率。因此,存在多种适当的选择。两个这种适当的选择为等级UT6和等级2191,均来自密歇根州贝城(BayCity)的Ultra Carbon公司,其为美国的Carbone的分公司。也可通过将模具板26制造得薄以允许充分的气流经过来使用较低孔隙率的石墨。如参照图6示意性示出的,如果模具板26太薄以至于在真空下时不能在它的整个宽度范围内支撑其自身,则可以在增压室内设置备用结构29。可以以肋和支撑柱的形式将该结构机加工到增压室内。可替代地,一片非常多孔的石墨或其他多孔材料可以被放置在增压室内,以提供备用支撑。例如,使用陶瓷过滤体可以获得极高的孔隙率,这是本领域已知的。

[0052] 模具板5的孔隙率一定不可以过高以致熔化硅13进入到孔中,从而导致难以或者不能释放硅板19。两个独立的因素组合起来防止硅进入到细孔中。首先,熔化硅的表面张力太大,以致不能使其渗透(未润湿材料的)细孔。其次,硅在接触到模具板之后即开始快速地凝固,并且在由细孔呈现高的表面面积与体积比的情况下,这种凝固特别快。即使对于润湿的材料,第二种因素也是存在的。

[0053] 用于模具板的低孔隙率石墨的优点在于,该材料的粒度较小,因此该材料可以允许在已形成的硅板上的良好抛光。这些抛光几乎可以像镜面一样并且可以提供非常光滑的硅板。可替代地,如图2所示,石墨板35可以具有特意机加工到模具板5中的纹理9,其目的在于将该纹理转移到已形成的硅板。然后,该纹理可用于捕捉光并且还用于提供实现电池的制造操作所需的凹槽,其如在上述SAC专利申请中描述的那样,例如用于诸如导电指和母线条的金属化的通道。真空的应用引起硅熔化物填充诸如凹槽、槽道等的相关纹理元件。真空抽吸需要克服熔化的硅的表面张力,以填充纹理元件。可以将纹理元件模制为半球。由此,可以通过应用如下的拉普拉斯等式来估算可被填充的最小半球状纹理元件:

[0054] 压力 = 1 atm = $2 \gamma / r$

[0055] 其中, γ 是熔化硅的表面张力而r是半球状纹理的半径。对于 $\gamma = 0.72 \text{ N/m}$ 的硅来

说, $r=7$ 微米。这足够小从而允许良好的光捕捉,特别是因为纹理可以大于蚀刻的纹理(因为不需要蚀刻/损耗硅)。金属化凹槽的特征尺寸大于光捕捉特征的特征尺寸,且因此金属化凹槽更容易被已熔化材料填充。实际上,可以非常大的尺度完成光捕捉纹理。顶表面的拓扑可以具有比晶圆本身的厚度更深的特有的特征尺度。以上论述涉及在接近大气压处使用熔化物表面。以下,将论述以高于大气压使用熔化物表面的变型,其将允许实现比以上所讨论的更小的半球状纹理元件。

[0056] 图7A、7B和7C示出了具有大尺度纹理的模具板31。该纹理的尺度大于要形成的硅板的预期厚度。图7B示出了模具板和增压室组件,其中已凝固的半导体板32处于适当的位置。图7C示出了从模具板处释放后的硅半导体板32。如所示出的,形成的板32的波纹的幅度是板32本身的厚度的至少三倍。

[0057] 一个重要的问题是当将凝固层提出熔化物外时,一些液体可能粘在底部然后凝固,从而使底部凹凸不平。一种用于将此问题减少到最小的方法是首先向上提起模具板的一个边缘或拐角,从而使已熔化材料从晶圆底部流出并流回到大量熔化物中。

[0058] 可以通过在与熔化物接触之后立即将模具板向上提起几毫米(在不出现弯月部分分离的情况下可能达到大约10 mm)来帮助从大量液体中快速分离凝固的半导体板。这将构建弯月部的液体,其在固化结束升起模具板时将更容易滴落。以下将更详细地论述倾斜已经形成的半导体板以将过量的液体附着降至最小的步骤。

[0059] 在缩回后从形成的半导体板的下侧面去除任何剩余液体的另一种方法是快速旋转模具板和附着的半导体板,从而将剩余的已熔化材料甩到侧边。这可以利用方形模具板来实现。然而,为了对称,可以使用圆形模具板,从而生成圆盘形半导体板晶圆的铸件。然后,该晶圆可以被激光修剪到期望的形状和尺寸,并且切除的部分重新熔化。在弯月部部分分离(这可以通过提升模具板来实现)之后,可以立即开始模具板和晶圆的旋转。可替代地,旋转的开始可以是实现弯月部分分离的手段。可以允许因旋转而被横向抛出的液体碰撞到容纳坩埚的侧壁中并滴落回到熔化物中。可替代地,如果仅抛出了少量的液体,则理想的是该液体被抛到坩埚的边缘上,以将其从熔化物中去除。液体的这些液滴将与冷表面碰撞,并凝固到该冷表面,以便以后在计划维修过程中被去除。由于固化过程中杂质的分离,这少部分液体在其中将具有集中的杂质。因此,去除该液体将会从系统中去除杂质。后面将示意并更详细地论述旋转所形成的半导体板的步骤。

[0060] 理想的是将模具板的温度升高至例如1200℃那么高,或者升高至其可能的温度,同时仍避免硅与模具板之间的任何粘结。较高温度的模具板将导致固化的半导体板中的较慢热传递和较大粒度。此外,在现在所论述的单个晶圆批量模式中,理想的是固化只耗时5秒,从而提供了对工艺较容易的控制。此外,理想的是控制整个模具板上的温度分布,以使固化从模具板上的一个点或一侧向另一点或另一侧进行,从而产生较大晶粒。例如,对于圆形模具板,根据期望的晶粒生长方向,可以期望其中心比周边热或者周边比中心热。在周边处具有初始成核可以是有利的,因为这些小颗粒随后将在修剪操作期间被切除。

[0061] 实现对模具板的温度控制的一种手段是将其保持在熔化物上方1-2 cm的位置处,使其能够获得热,然后通过模具板(经由稍后将用来施加真空的端口)吹出氩,以提供冷却并控制该板的温度。如果模具板的厚度在其整个范围内改变,则通过模具板的流量将改变。在模具板较厚的地方,将具有较少的冷却气流而模具板将运行在更热的情况下。在模具板

处于熔化物的表面上方的位置时将氩吹出模具板的另一优点在于其将抑制例如氧化硅的蒸汽沉积在模具板上。

[0062] 仅仅通过去除真空就可以将凝固的已形成的半导体板从模具板处释放。此外,可以施加一些向外的气流,以帮助分离形成的半导体板。此外,在增压室内施加压力以产生向外的气流也可以用来使模具板微微地且可控地弯曲,从而有助于分离形成的硅半导体板。下文将更详细地描述促进分离的这些和其他方法。

[0063] 在另一优选实施例中,模具板在熔化物池的表面上连续地横向移动。虽然模具板可能是带状并且该过程可能是连续的,但其也可以利用具有离散长度(例如,大约0.5-2米长)的模具板来实现。本文中,这种模式将被称作半连续模式。

[0064] 连续操作模式和半连续操作模式的差别要求在于,在没有其他物质的情况下,包含在坩埚内和坩埚壁下的熔化物将不能满足连续或半连续模式,因为比坩埚大的模具板不能接触熔化物而不与影响坩埚壁。一个解决方案是在熔化物中产生凸部,例如在波动焊接产生。这可以通过泵送熔化物向上通过狭槽并使熔化物溢流出狭缝,然后使熔化物向下流回到熔化物的主池中来完成。可以利用浸没在熔化物中的离心泵来泵送熔化硅。可替代地,例如由放置熔化物之下的线圈所形成的振荡磁场可以由于电磁斥力而使熔化物堆起。通过在熔化物中横向通过电流并施加垂直的磁场,可以通过磁流体动力学在熔化物表面产生凸部,以在熔化物上产生向上的体积力(body force)。下文将更详细地论述并参考附图中的图示出这些方法中的每一种。

[0065] 图4A、4B、4C和4D示出了另一种允许模具板在连续或半连续模式中接触熔化物表面的方法。熔化物23设置在窄槽21中,并且熔化物的顶部在该槽的顶部之上延伸。延伸的程度可以较小,大约1至大约4 mm。熔化物将由于毛细管作用而保留在适当位置,并且将不会溢流出该槽。图4A示出了在到达熔化物23之前的组件8中的模具板。图4B示出了在其熔化物上的横移接近一半时的模具板5,其中一定厚度的硅19凝固于模具板5的已经与熔化物发生接触的部分。模具板的中心部分仍与熔化物相接触,并且硅在此处处于凝固到模具板的过程。结果,区分液体与固体之间的边界的界面21相对于模具板5的底面(通过限定角度 α 的上边的延长线表示)倾斜角度 α 。图4C示出了在其已经完成了其横移之后的模具板5与真空增压室的组件8,其中,硅板19仍通过真空17而被附接。在图4D中,真空17被释放且硅板19被去除。

[0066] 模具板在熔化物上的横移速度非常快。与熔化物的接触时间可以在0.001与1秒或更长时间(如2秒)之间变化。如果接触宽度为2 cm,则相应的横移速度将是20 m/s和2 cm/s,其中在大约5-20 cm/s之间的范围内的速度是最可能的。

[0067] 相比于0.7 J/gK的比热,硅的熔化热为1787 J/g。固化被过度加热的熔化物所需的能量完全由熔化热占据主导,因为即使对于100 °K的过度加热,显热也仅占凝固所需热量的4%。由于过程及所产生的膜厚度由热传递控制,因此该过程对于熔化物温度的变化很宽容。为了固化200微米的厚膜,每单位面积(仅基于熔化热)所需的能量为90 J/cm²。对于高导热性的衬底,热提取主要由模具板与半导体(例如,硅)之间的热传递系数主导。例如,快速固化过程的典型热传递系数是 1×10^3 到 1×10^6 W/m²K,其中对于水冷的铜和不锈钢轮上的硅的试验值由Uno确定为 4.7×10^3 W/m²K。每单位面积的热通量被确定为: $Q/A = h(T_{\text{melt}} - T_{\text{substrate}})$ 。

[0068] 对于1000 K的温度梯度,470 W/cm²的热通量对于200 μm的厚度产生~200 ms的凝固时间。由于确定衬底导热性的检查将不限制热流,所以石墨的热扩散率为大约0.1 cm²/s,导致在0.2秒内热扩散长度为1.4 mm。假设固化能量被具有2 J/gK的比热的1 mm厚的石墨表面层吸收,则将导致在进行成型事件的过程中在石墨中产生200 K的升温。

[0069] 在很多实施例中,重要的是在模具板的横移期间保持槽中可用的熔化物的量大约恒定,因此需要将熔化物收容到槽中。该熔化物可以来自于容纳在连接于槽的坩埚中的大的熔化硅储存器。储存器越大,则在横移期间槽中熔化物高度的变化越小。可以通过使用诸如石墨制成的移位器活塞从而补偿在横移期间所脱离的硅来实现对熔化物高度的进一步控制,该活塞向下移动。

[0070] 尽管瞬态的热传递将决定在与熔化物池相接触期间、将凝固到模具板的硅板的厚度,但一定量的液态硅也将被吸附到固化硅的下侧。为了防止这种情况,模具板可以相对于水平面以一定角度在熔化物池上横移,如图5A、5B、5C和5D示意性所示的那样。这将提供小的静水头(hydrostatic head),其将附着于固化硅19的底部的任何液体硅排回到熔化物池中。图5A、5B、5C和5D分别示出了相对于图4A、4B、4C和4D描述的过程顺序的相同的时刻。注意,图5A和5B中的坩埚25具有倾斜的外壁。这种倾斜提供了一定的保护余地以防硅向下使坩埚的侧壁变湿,特别是在液体被拉离坩埚的边缘时的图5B的情况期间。

[0071] 这些方法的另一重要优点在于能够抑制杂质进入熔化物,并且避免其结合到生长的硅板中。与在液体中的可溶性相比,大多数在电性方面有害的金属杂质在固体中的可溶性要差得多,且因此易于被抑制在固化界面处。在液体/固体界面在受控方向移动的晶体生长过程中-例如在这些过程的情况下-这提供了净化原料材料的机会。为了能够分离杂质回到大量熔化物中,液体/固体界面的前进速度一定不太高,否则杂质将凝固到固化材料中。尽管在本文中公开的发明中板的形成速度较高,但固化界面的前进速度显著地较低,这归因于液体/固体界面相对于箭头P所表示的拉动方向(其也平行于模具板底面)的倾斜角度α。例如,考虑容纳熔化硅的槽的宽度为2 cm并且接触所需的时长为0.2秒的情况。然后,拉动速度为10 cm/s。如果制造的板为200微米厚(典型厚度),则固化界面的前速度为每0.2秒200微米,或1 mm/秒。该前进速度虽然高,但仍将允许杂质的隔离和伴随的净化。

[0072] 隔离还影响一些特意设置的掺杂剂,并且在标准的晶体生长方法中,其使得难以使用这种掺杂剂。例如,镓是一种理想的在硅中的P型掺杂剂,但其通常难以使用因为隔离导致已生长的晶体的电阻率随着生长在晶锭(ingot)生长或铸造过程中的继续进行而降低。对于磷的n型掺杂剂,同样如此。然而,利用本发明的方法,掺杂剂将在熔化物中累积并达到稳定状态,该稳定状态可以通过熔化物的适当补充来保持。这样,每个晶圆由具有相同等级的掺杂的熔化物形成,且因此其本身将具有相同等级的掺杂。同样,从熔化物直接形成的晶圆对于体电阻率能够实现严密、快速的过程监控。熔化物掺杂剂浓度的任何所需改变能够随着Si原料的每次添加一起快速实现。

[0073] 晶体生长界面的倾斜角度是由于以下事实:大部分的热在固化板的整个厚度(垂直于横移/拉动的方向)上从硅中被去除。因此,固化板中的温度梯度可以非常低。这将导致固化板内的低应力,并因此导致低的位错密度。由于位错密度是用于光电应用的硅板的电性能降低的主要因素,因此这是主要的优点。

[0074] 模具板5可由石墨制成,但也可以由一系列其他材料制成,这些材料例如包括碳化

硅、氮化硅、硅石、碳化硼、热解氮化硼、以及这些材料的合金(包括氮氧化硅)。由于模具板保持较冷,因此也可以考虑诸如氧化铝的材料(否则其将在热时在与热的熔化物相接触的情况下,导致熔化物被铝污染)。将在下文论述诸如硅本身的其他材料。在所有情况下,都能够通过从粉末制造模具板并将粉末在多孔体中烧结或以其他方式接合在一起来产生允许真空抽吸所需的多孔性。制造非多孔材料的模具板并提供足够的密度和多样性的小孔以容许真空也是可能的。通常,模具板必须表现出足够的透气性,以允许抽吸但不足以使硅进入。不应当包括过渡金属或过渡金属杂质。其应当被制造成薄板并且或者是平的或者具有纹理。其必须承受一定程度的热应力/冲击。

[0075] 上文已经大体描述了模具板(在一些情况下也称为成形模具)的成形面处于比半导体材料的熔点低的温度。对于成形面的面积的一部分、在成形面与已熔化材料相接触的一部分持续时间内,这是必须的,但对于整个时间以及在成形面的整个区域上则不必如此。类似地,上文已经描述了应用真空(或者如在其他地方所描述的,压差),使得在成形模具的背部非成形面与已熔化材料之间存在压差,使得熔化的材料被吸靠或压靠在成形模具。然而,该压差或真空无需应用在成形模具的整个表面区域上,或者甚至不必应用在整个与已熔化材料相接触的部分上,或者不必在成形模具与已熔化材料相接触的整体持续时间都应用。

[0076] 本文描述的过程依靠施加在模具板5的暴露于熔化物的表面(图1,成形面,也称为成形表面6)与模具板的相反面(背面4)之间的压差。施加该压差的传统方式是使用真空泵在模具板的背面4上产生低压,同时在熔化物表面15和模具板5的成形面6处基本使用环境压力气体。该实施例的优点在于,炉封闭件无需气密地密封,也不需要能够维持超过吹扫气体防漏所需的正压。然而,在另一实施例中,通过将模具板5的背面4直接通气给大气、同时保持模具板的成形面上的大气处于基本高于局部大气压的压力来产生模具板的面之间的压差。该实施例的优点在于不需要真空泵。该实施例的另一个优点在于,能够实现高于局部大气压的横贯模具板(trans-mold sheet)的压差,这可以例如在细表面纹理的产生中带来工艺优点。压差可以在模具板接触已熔化材料的表面之前或之后施加。

[0077] 当本发明的说明书和权利要求使用术语“真空”时,其同样对应于任何在模具板5的成形面6与背面4之间产生压差的方式,而与模具板5的成形面6或背面4处的绝对压力无关。通过试验,横跨模具板5的厚度范围从1 千帕(kPa)到100 kPa的压差已经证明了工艺的可行性。还应当注意,只要本发明的说明书和权利要求使用术语“真空”,其应当理解为意指任何程度的局部真空,达到和包括完全真空。

[0078] 多孔性

[0079] 上文及下文描述多孔的模具板和成形模具体。通过多孔性,意指开孔(open-cell)多孔性,使得气体能够从一个表面向相对表面流过多孔体。这种多孔体也可以包括闭孔(closed cell)多孔区域。必需总体是多孔的,以这样的方式允许气体穿过其传输。因此,术语“多孔”在这里用来描述允许气体穿过而传输的这种多孔体,即使它们还包括闭孔部分。

[0080] 形成的半导体晶圆的生长可以以连续的、半连续的或离散的模式进行,如上所述。对于连续生长,模具板必须被送到熔化物容纳坩埚的边缘或唇缘上方,与熔化物在一定距离上接触,然后在坩埚的边缘或唇缘上方被送出。平的模具板将要求一部分熔化物残留在坩埚的唇缘上方。这可以通过用机械泵送或磁流体动力学(MHD)力在熔化物中形成隆起或

凸起的凸部来实现,如上文和下文所论述的。或者,如果液体弯月部束缚在坩埚的顶边缘处,则熔化的材料可以停留在坩埚的边缘或唇缘上。该坩埚可以呈线性槽的形状,例如上文参照图4A-4D以及图5A-5D所示。这种槽可以独立无支撑,或者可以停留在另一个较大的坩埚中或上方。这种布置将具有保持遗落在槽坩埚的边缘上的任何熔化物的优点。将熔化物从较低、较大的坩埚转往回移到槽中的方式可有助于将浪费减至最少。

[0081] 如参照图8A-8E示意性所示,离散或半连续生长的一个问题是,留在晶圆的熔化物侧的表面上的已熔化材料在成形后的沉积。多微孔的模具板805从真空增压室组件808悬挂,真空增压室组件808浸到熔化物813中,使得模具板805的成形面基本平行于自由熔化物表面815,然后沿箭头W的方向撤回模具板805,趋于形成下垂的液滴889(图8D)。该液滴与随后的晶圆处理相干涉且通常是不期望的。上文讨论的用于去除该过量液体并于现在在此所示意的一种方法是从熔化物813撤回模具板805后即使其如箭头S所指示的那样快速旋转,从而将过量的液体甩离边缘或者将其分离到形成的晶圆819的周边888(图8E)。这种方法可以用于圆形或多边形模具板805。过量的熔化物可以返回到坩埚,或者从系统移除以作为抑制杂质的方式。集于旋转的平坦衬底的边缘或拐角处的过量熔化物能够被剪切掉并返回到坩埚中。正如过量的液体一样,该材料中的一些或全部可以被分离,作为杂质去除的方式。该过量熔化物中很有可能在所抑制的杂质中,因为它是最后凝固的。如图8E所示,模具板805的旋转轴线基本正交于形成的晶圆819的平面。情况不是必须如此。另外,旋转轴线示出为相对于重力场竖直。同样,情况不是必须如此。

[0082] 如参照图9A-9C以及图10A-10E示意性所示,另一种应对熔化的材料的持续低落的方法是使液滴1088形成在所形成的晶圆19的一个边缘上而非中间。这样,晶圆的牺牲区域能够被保留,用于容纳液滴的目的,液滴然后能够从形成的晶圆切除并送回到熔化物中。实现其的一种方法是使整个真空增压室和附接的成形面相对于熔化物表面以某个角度倾斜。该方法需要使用真空连接,以允许倾斜移动并且能够以液体硅温度操作,无需释放可能危及最终晶圆质量的污染物。

[0083] 该方法的一种实施方式在两个阶段进行。第一阶段是放入(图9A-9C),其中成形面6保持倾斜并且如箭头L所示向下转移,直至在形成面的下边缘985处与熔化物表面15进行接触。具有附接的成形面的整个真空增压室绕平行于与熔化物表面15相接触的成形面6的边缘985的轴线旋转,从而将熔化的材料扫过成形面6。接触熔化物表面的成形面的边缘985可以在该事件期间竖直地移动。已熔化材料对成形面6的该扫过的引入的结果是促使硅晶圆在成形面上的横向生长(平行于成形面的平面),从而形成具有相对较大的晶粒的细长晶粒结构,这是理想的。后续到该大晶粒晶体模板上的凝固能够正交于成形面6的表面发生。与该扫过的引入和横向生长相关的是液体固体硅干涉,其相对于晶圆的平面呈一定角度(与图4B一样,但在图4B中,是槽的情况)。

[0084] 应当注意,相同的装置还能够用来平行于熔化物的表面引入成形面,使得成形面的所有部分都同时接触熔化物。在这种情况下,固体和液体硅之间的界面将基本平行于成形板和晶圆的平面。成形板被平行于熔化物向下送入的情况具有将少量的炉环境气体捕集在成形板与熔化物之间的可能,然而,这些少量的空气将通过真空被去除,该真空穿过成形面被抽出。

[0085] 如参照图10A-10E所示,如果成形面6在成形板5从熔化物表面15中移除时是倾斜

的,则液体弯月部1087能够以受控的方式脱落,并且任何残留熔化物1088留在形成的晶圆19的边缘1089处(图10E)。这具有以线性方式将弯月部扫过晶圆表面的优点,从而仅仅留下非常薄的已熔化材料膜。与旋转布置相同,过量的或隔离的材料可以被剪切掉并返回到熔化物中;其中一些剪切掉的材料被分开以便从熔化物和坩埚中去除杂质。

[0086] 硅片的表面光洁度(包括平坦度和光滑度)在很大程度上由晶圆生长后液体弯月部的脱落决定。可以通过上述倾斜运动来达到良好的表面光洁度,但是其他过程也可以进一步提高表面光洁度。液体弯月部的分离时的一个重要因素是液体从晶圆表面脱落(例如,通过倾斜或旋转形成的晶圆)期间熔化物的移动,如下文所述。晶圆从液体的受控、缓慢、平滑的缩回导致光滑的晶圆表面。脱落过程中液体弯月部的不稳定性(例如,由熔化物中的波动导致)能够导致晶圆表面上不利的表面缺陷,如波纹和凸起。

[0087] 一种提高晶圆的表面光洁度的方法是减少熔化物的任何波动的幅度,并且快速地衰减确实发生的任何波动。一种减少波动幅度的方法是使用浅的熔化物13(图3A),例如5 mm或更低的熔化物深度是有用的,甚至可以浅如3 mm或1 mm,如果坩埚底部上的局部颗粒杂质不大于大约0.5 mm的话。对于某些不湿的坩埚11材料(如石英),能够实现的最小熔化物深度由液体硅的表面张力和液体硅与坩埚材料之间的接触角来决定。结果,为了在这种材料中获得非常浅的熔化物深度,湿材料的边缘也可以被包括,以确保坩埚的全面积覆盖。例如,如参照图11示意性所示,能够使用薄(例如,5 mm厚)的石墨(对于硅是湿性的)环1112,其具有与坩埚11的内径匹配的外径,以及等于熔化物13的期望深度的高度。

[0088] 如参照图12示意性所示,另一种减少熔化物中的波动的方法是使用浸在熔化物13的表面15以下的物理隔板1214。这些隔板阻碍液体的横向流动,并且快速地衰减存在于熔化物中的任何波动运动。

[0089] 另一种控制熔化物从形成的晶圆表面中的移除速率的装置可以是弯月部控制元件。该元件由相对于成形面移动并且其位置控制弯月部从新形成的晶圆表面的分离位置的单独本体构成。

[0090] 该主题讨论了附接于成形面的弯月部的稳定性,该成形面平行于名义自由熔化物表面,但是从该表面上凸起。固体表面上的液体的平衡润湿角由熔化物和表面的表面能量决定。该角度是可重复的,并且对于给定的液体、固体和环境气体系统,该角度被认为是恒定的。在惰性气体中,液体硅在固体硅上的附接平衡角为11度。如果存在润湿角被干扰到小于11度的物理情形,则弯月部附接点将趋于移动,直至重新建立平衡并且附接角为11度。可以使用拉普拉斯等式来检查液体弯月部附接于水平成形面(保持平行于自由熔化物表面)的情况,该等式涉及液体-气体或液体-液体界面两侧的压差、该表面的曲率半径、以及该界面的表面能量。界面两侧的压差可以作为流体静压:

[0091] $P = \rho g H$

[0092] (液体密度*重力*从自由表面的高度)。环境气体压力在该算式中为常数,并且被认为等于自由熔化物表面处的液体的压力。

[0093] 如果考虑附接的线性边缘,则仅仅存在一个曲率半径,并且拉普拉斯等式变为:

[0094] $P = 2 \gamma / r$

[0095] 通过假设附接角并以非常小的扫描角步进来沿表面进行渐增,则能够用数字求解相关的压降和曲率变化。通过迭代发现,自由熔化物表面上方的成形面的最大稳定高度大

约为0.01077 m。假设2530 kg/m³的密度值和0.72 N/m的表面张力。

[0096] 在成形面从自由熔化物表面缓慢凸起的情况下,能够预见到以下内容。只要弯月部到成形面的附接角大于11度,那么系统便是稳定的,并且液体813保持附接于成形面的边缘。一旦成形面被凸起到这样的高度:在该高度,高度的进一步增加将要求到成形面的平坦表面的附接角小于11度,弯月部887便横向移动,直至重新建立平衡,或者直至遇到来自成形面的另一边缘的行进弯月部。在这种情况下,熔化物与成形面之间的接触将失去,并且大的剩余液滴889留在成形面上(图8D)。熔化物高度的非常小的扰动都能够改变弯月部的分离速度,或者甚至使其暂时地反向分离。这些扰动可以由熔化物中的波动导致;这些波动在受到因真空增压室和成形面的作用搅动的液体容器(坩埚)中,是难以避免的。

[0097] 弯月部分离速度的控制是期望的,因为已经发现,通过该技术形成的Si板的表面光洁度高度取决于弯月部从板表面的退回的相对速度。更好地控制弯月部从新形成的Si板的表面退回的速度的技术能够很好地适于控制Si板的表面光洁度。

[0098] 上面对弯月部附接的稳定性的讨论属于对弯月部从Si板的分离速度的控制。一种控制熔化物从形成的晶圆表面的移除速率的装置可以是弯月部控制元件。这由单独本体构成,该单独本体相对于成形面移动并且其位置控制弯月部从新形成的晶圆表面的分离位置。

[0099] 弯月部分离机构的一种构造使用不被熔化物润湿的材料。在存在环境大气的情况下,该材料应当具有相对于已熔化材料大于大约60度的润湿角。图13A和13B示出了这种机构的一种可能的实施方式。在该示例中,通过将模具板5浸沾到熔化物1313中而形成晶圆19。在晶圆生长之后,模具板5在熔化物1313的自由表面1315上方缩回,到达液体弯月部1387仍附接于形成的晶圆19的熔化物侧(根据上面的示例,小于0.01077 m)这样的高度。例如由小直径(例如5 mm)的水平圆筒1391构成的弯月部控制元件在箭头M所示的方向,在形成的晶圆19与熔化物1313之间平移,迫使液体弯月部1387与固体硅晶圆19分离。这是由于弯月部表面的变形而发生的,使得在附接位置保持固定的情况下,附接角将小于11度。在控制元件1387平移经过晶圆19的全部长度之后,晶圆19的熔化物侧表面1318几乎没有液体硅1387。

[0100] 图14A和14B所示的弯月部控制元件的另一构造是非润湿材料本体1491,其部分地浸在熔化物1413的自由熔化物表面1415以下。图14A和14B所示的具有以14开头的附图标记的其他元件与图13中设置的以13开头并且对于最不显著的位具有相同数字标号的那些元件是相似的,并且其本身是可比拟的。

[0101] 弯月部控制元件可以与增压室和模具板的竖向或倾斜运动相组合,或者可以涉及弯月部分离体的竖向和横向运动两者。

[0102] 槽

[0103] 晶圆表面光洁度质量可能受到弯月部从新形成的晶圆表面的退回速度影响。密切控制该速度的方式是期望的。另外,在所形成的晶圆的最终结晶中,熔化的材料在受控的扫过中分阶段地引入到模具板表面可具有优点。具体地,已熔化材料横向地引入到模具板的成形面可以促进正在形成的晶圆的全部或一部分的横向生长—导致较大、细长的晶粒结构。通过横向引入,意味着在成形面与已熔化材料的自由表面之间提供了相对运动,该相对运动具有平行于自由表面的平面的分量或者在弯曲的熔化物自由表面的情况下切向的分

量。可以发生诸如Si的半导体材料从熔化物到细长晶粒结构的该结晶模板的后续凝固,以达到期望的晶圆厚度。一种实现熔化物向模具板表面的受控引入和熔化物从晶圆表面的受控分离的方式是使用上文结合图4A-4D以及图5A-5D所描述的槽以及提供凸部或熔化物的隆起。在这些方法中,槽21(被熔化的材料填充)被设置成使得熔化物与模具板5的一个边缘相接触,在其之后,实现槽21与模具板5的横向相对运动,以将熔化的材料23扫过模具板5的成形面。这种运动可以与模具板5的倾斜相组合,以促进熔化物从晶圆表面的移除,正如刚刚所描述的。还可以使用气体射流来迫使过量的熔化物离开晶圆表面。这种槽需要填充或加料装置,因为熔化物将不再属于正在形成的晶圆所有,并且熔化物可能溢出边缘。在离散或半连续生长模式中,可以通过将槽浸在较大坩埚中的熔化物的表面以下来对槽进行再次填充。

[0104] 泵送凸起的熔化物

[0105] 上文一般、简要地所讨论的用来提供连续过程的一种技术是例如在波动焊接中在熔化物中产生相对凸起的区域,该凸起的区域在本文的一些情况中称为凸部,其在波焊中比较多。参照图15示意性地示出了实现该技术的装置。这可以通过泵送熔化物1513向上经过槽1582并让熔化物从该槽中溢流并且向下落回到熔化物1513的主池中来完成。可以利用对熔化硅1513进行连续或不连续加压的装置1585来泵送熔化硅,以使其在熔化物的自由表面1515上流动,装置1585提供熔化硅到模具板5的成形面6的附接位置,并且浸在熔化物1513中。泵送装置可以是齿轮泵、叶轮泵或者任何其他合适的装置。在相关的实施例中,可以利用注射器型移位器以非连续的方式进行熔化硅的泵送,其中该移位器与和槽1582流体连通的硅填充容器相配合。该实施例具有允许通过改变移位器的位置对熔化物弯月部1518的高度进行直接的实时控制的优点。相似的实施例使用气体作为移位器来向槽非连续地送入熔化硅。这两个实施例相比于连续泵送的槽的优点是磨损减少、硬件复杂程度降低、以及每个晶圆的基础上改变弯月部高度的能力。

[0106] 如参照图16示意性所示,作为依赖泵送或动力迫使的凸部的替代,可以通过使围梁构件1681在箭头W的方向沿模具板5的长度在液体硅表面1615下方横扫而过来将局部高起的液体表面1615送到移动的模具板5,模具板5本身沿箭头M的方向移动。箭头M具有平行于箭头W的分量并且具有超过围梁构件在箭头W的方向上的速度大小的大小。这种围梁构件将暂时地升起运动的围梁构件1681上方的液体硅自由表面高度1685。当熔化硅在运动的围梁构件1681上流动时,模具板在围梁构件的顶部上独立地运动,该运动通常也沿与箭头M的方向相同的方向,与流动的液体接合。一旦围梁构件已经横穿坩埚1611并且模具板的整个长度已经经过液体表面的边缘,则完成的固化晶圆1619能被去除,围梁构件能够返回到其起始位置,并且能够再次开始循环。模具板也可以是固定的,其中移动的围梁构件和相关的升起熔化物提供与模具板的接触,而模具板是水平的,微微位于自由表面上方。围梁构件可以对称,使得晶圆可以在两个方向形成。

[0107] 参照图17A和17B示意性地示出了另一种使熔化物表面的一部分垂直升起或降低的方法。熔化物1713的一部分在电绝缘槽1711中被分离。可以使用石英作为槽材料。槽1713本身位于较大的流体储存器(未示出)内并与其流体连通,熔化物1713能够流动到该储存器内。如果通过两个触头1791a和1791b在两端与电隔离区域进行电接触,则沿箭头I的方向的电流路径能够限于由坩埚1711的内部尺寸和熔化物的深度所限定的液体容积1713。

[0108] 如果电流沿箭头B所指的方向施加在横向的磁场中,则在熔化物的限定区域中产生体积力F。取决于电流I和磁场B的符号,该体积力的方向或者向上,或者向下。如果槽1711的一端(在图17A的左手侧示出为敞开)被允许与留在槽(未示出)外面的较大体积的熔化物连通,则能够通过电流的大小和符号来实现槽中的液体1715的顶部的竖直位置的变化,如通过将图17A和17B所示的液体顶部的水平进行比较所示的;同时,仍将电流路径和相关的体积力限制到在槽中且位于两个电极之间的熔化物。

[0109] 上述用于将模具板横向引入到熔化物表面的方法和装置意在促进晶粒在所形成的硅片中的横向生长,产生表现出增强的电气属性的长晶粒。一种进一步增加晶粒尺寸的方法是利用具有已知定向的籽晶在已形成的晶圆上种植晶种,这可以以结合前面描述的横向引入方法中的任一的方式来实施。

[0110] 参照图18示出了一种用于对生成的晶圆种植晶体的方法。通过将一块单晶硅1829附接(通过真空或者机械地)在模具板5的前缘处来实现晶体种植,其中模具板5将相对于熔化物沿箭头A的方向移动,模具板的第一边缘接触熔化物表面。这示意性地示出在槽实施例的图18中。在熔化物15被引入到籽晶后,通过与籽晶具有相同定向的单个晶粒的横向生长来形成晶圆1819。在晶圆成型完成后,籽晶可以被切除并再次用于下一次成型事件;或者对于每次成型事件,可以使用新的籽晶。

[0111] 可通过用离散的籽晶开始生长来影响所形成的Si板的最终结晶,这些籽晶可以具有已知的结晶定向。这些晶种可以置于功能层的熔化物侧上,并且可以通过真空保持在成形面上。晶核抑制功能层(后面讨论)与离散结晶籽晶的组合可以导致具有大晶粒的最终Si板,并且这些大晶粒具有预定的方定向。这些籽晶可以由布置在成形面的边缘处的Si晶圆的条构成,使得横向生长从该籽晶发生,并且横跨成形面传播。这种籽晶条可以由<111>定向的Si晶圆的窄片构成。另一种可能是横跨成形面所分布的均匀分布的一组颗粒。在这种情况下,产生的Si片可以由对应于初始晶种的间距的具有统一尺寸的晶粒阵列构成。

[0112] 固化前沿沿正在形成的晶圆的长度的横向传播在生长大晶粒和简化制造硬件的设计中可能有利。尽管上面描述的方法和装置允许固体-熔化物界面的横向传播以及对固体-熔化物界面的直接控制,但提供没有固体-熔化物界面处的表面液体效应的横向(平面内)生长的方法和装置也可能是有利的。在本发明的所有实施例中,晶圆生长都需要熔化物与模具板之间的热接触,这由通过模具板施加真空实现。如参照图19示意性地所示,通过改变模具板1905的背侧1904(背离熔化物表面1915的一侧)上的空间真空环境,小的、强真空区域1921内的热接触可以被迫使在熔化物1915与模具板1905之间,该热接触通过强真空端口1909被供给到强真空源1923。通过改变该强真空区域1921的位置——例如,沿正在形成的晶圆1919的长度在箭头M所指方向扫出一条强真空——能够在不需动力稳定学模具板/熔化物界面的情况下实现横向生长。这种实施例可以通过在保持与熔化物表面1915连续接触的模具板1905后面实施移动的真空增压室1921来实现。晶圆1919在移动增压室1921的位置处或附近固化。一旦晶圆1919形成,真空室1903的剩余部分中的真空的弱情况(background)水平便允许晶圆1919暂时保持附接于模具板1915。如本文所使用的,强真空被认为在大约30至大约80 kPa之间,并且弱真空被认为在大约1和30 kPa之间。

[0113] 另一种在无需动力学稳定弯月部的情况下实现固体-液体界面的平面内横向传播的方法是通过改变模具板的特性和几何形状来在空间上改变向模具板中的热传递速率。在

参照图20示意性所示的一个实施例中(图20为横截面图),通过去除模具板2005的背面2004中的一组盲孔2016中的材料来在空间上改变横跨模具板2005的区域的局部真空。具有盲孔的模具板区域将更强地将真空2017导向熔化物侧2006,从而由于增强的热传递而导致局部晶核形成。利用盲孔2016的正确间距,这些局部形成晶核的晶粒将横跨模具板没有盲孔的区域横向传播,从而最大程度地形成大晶粒。

[0114] 在参照图21示意性所示的另一实施例中,由具有可变热扩散率的材料制成的插入物2116被植入在遍布模具板2105的不同位置处。(以21开头的附图标记所示的项与图20所示的由20开头的项类似,除非另有说明)。模具板的能够在相对较短的时期内传导相对较多热的区域将趋于使新的晶粒成核。这些晶粒将横跨低热容量的区域传播,在它们遇到相邻的晶粒时形成大的晶粒。在一个实施例中,高热扩散率石墨制成的插入物2116以规则的间隔嵌入在低热扩散率碳化硅的模具板2105内。晶粒将趋于在位于高热扩散率插入物2116的正下方的位置2118处成核,并且从这些位置向外膨胀。

[0115] 在参照图22A和22B示意性所示的另一实施例中,模具板2205可以被竖向地拉动,其中从水平方向而不是竖直方向暴露给硅熔化物2213,如在上面论述的实施例中所示。对于这种方法,熔化物2213容纳在坩埚2211内,其中坩埚2211的一个壁2229a比另一个壁2229b浅,使得当熔化物2213的表面2215的水平升高时,其将溢出较浅的边缘2229a。熔化物水平可以借助于如所示的移位器2221或通过任何适当的方法来升高。模具板2205布置成与短壁2229a紧密接触,使得熔化硅2213接触模具板2205,而非溢出壁2229a的上边缘,其中真空2217从模具板2205的背侧2206抽拉穿过端口2207。固体半导体板2210挨着模具板2205形成。模具板沿着箭头M的方向被向上拉。真空2217促进熔化物暴露部分从模具板5以下向模具板2205中的附着和热传递,这与上文描述的情况类似。能够在模具板(未示出)向上更远地施加另外的相对弱的真空,以在模具板向上移动时保持硅板靠在模具板上,直至需要释放。坩埚壁2229a、329b可以是相对于熔化材料非润湿的,使得坩埚壁的外侧与模具板之间的小间隙将由于液体硅的表面张力而不被溢流的熔化物填充。非润湿坩埚材料的示例是石英。

[0116] 该竖直方法的优点在于,通过重力来辅助液体从正在形成的晶圆2219的脱落。模具板2205的运动方向M可以如图22A所示是竖直的,或者该方向可以是倾斜的。如果模具板2205背离熔化物2213倾斜,则形成的固体硅板2219由重力支撑在模具板2205的上部上。如果模具板朝熔化物倾斜,使得形成的固体硅板将位于熔化物上方,则可以在模具板的上部应用弱的真空,以将硅板保持在模具板上,直至需要释放。当重力直接与表面张力相对地作用时,将发生液体的最佳脱落,对于靠在固体硅上的液体硅,该脱落以大约11度发生。

[0117] 另一种实现受控的、渐进的、横向的熔化物与模具板表面的附接以及熔化物从形成的晶圆表面的分离的方式是将成形面设置成使其能够竖直地沉入熔化物中——其中模具体成形面表面垂直于熔化物的自由表面。这参照图23A和23B被示意性地示出,其中中空的多微孔模具体2308沿箭头P的方向沉入到熔化物2313中,分别在模具体2308的两个成形面2306a和2306b上形成晶圆2319a和2319b,其中模具体2308具有两个模具板2305a和2305b。示出了两个成形表面2306a和2306b,其彼此大致平行并相对地面对。模具体可以是多种形状中的一种,并且可以具有两个、三个、四个或更多个模具成形表面。支撑每个成形表面2306a和2306b的每个结构2305a和2305b可以被认为是如此处所使用的术语一样的模

具板。图23B示出了沿箭头W的方向从熔化物2313退回的端部附近的模具体2308。其允许对于每次成形事件形成两个晶圆,但是需要相对较深的坩埚。穿过增压室2303设置差压,例如通过导管2307来抽吸真空2317。

[0118] 在刚刚本发明于此的竖直浸沾实施例的论述之前的上文的讨论使用术语“模具体”来指代已熔化材料仅靠其而成型为其最终形状和表面纹理的元件。已经将模具体描述为一般为板状的元件,具有一个或多个层。本小节内容使用术语模具体,其指代通常为三维的非板状元件,由两个或更多个模具体组成,这些模具体彼此以某种几何关系设置。每个模具体均具有成形表面,此处也称为成形面。不需要模具体的各个模具体元件都是板状的。例如,模具体可以是整个的固体,具有多孔的内部和不同的成形面,该内部容纳经过在那里抽取而成的真空,这些成形面绕模具体的周边背向彼此面向外。如在此及权利要求中所使用的,术语“模具体”用来指代模具体和模具体两者或该两者中任一者、或者模具体的各个模具体、或者模具体的外周,其中该外周表现为成型在形成的晶圆上的形状和/或表面纹理。

[0119] 在参照图24示意性示出的另一实施例中,冷的模具体2405沿箭头M的方向被水平地拉动,其暴露于位于模具体2405上方的硅熔化物2413。已熔化材料2413容纳在坩埚2411中,坩埚2411使用非润湿材料,该非润湿材料沿着壁2429a、2429b的底部的小间隙布置,壁2429a、2429b防止硅熔化物2413由于液体硅的高表面张力而泄漏。一个壁2429a可以抬高,以允许抽出固体板2419,固体板2419因真空形成成为靠着模具体2405,所述真空借助真空增压室2401从相反侧穿过真空腔2403进行牵拉,以促进附着和热传递到模具体2405内。

[0120] 与前面论述的其他情况一样,尽管图24示出了模具体被水平地(垂直于重力场)拉动,但情况不是必需如此。模具体可以沿具有水平分量的线被拉动,其中已熔化材料在重力作用下位于模具体上。

[0121] 在所有的情况中,就模具体温度和材料而言,与在没有真空的情况下将可能实现的处理窗口相比,真空的使用能够实现的宽得多的处理窗口。具体地,真空能够促进否则将是非润湿的材料之必要附着。由于非润湿材料一般还表现出低成核现象并且能够支持更大的过冷却,所以这在控制产生的固化硅板的晶粒尺寸方面是显著的优点。

[0122] 如参照图25示意性所示的,能够通过一个或多个小的销2593来辅助形成的晶圆2519从模具体2505的释放,所述销将被迫使穿过模具体中的紧密配合孔。这些销可以位于真空增压室空洞区域2503内或位于其外。这些销优选地应当接触新形成的晶圆2519并且帮助在晶圆已形成后将其推离成形面2506的表面。

[0123] 参照图26示意性地示出了另一种实现这种释放的装置。框架2693形成围绕成形面2606的外周的环面。在晶圆2619形成后,框架2693被推动,使得它突出超过成形面2606的平面,从而将晶圆2619推离成形面2606。框架可以绕成形面的整个外周延伸,或者仅仅在其外周的一段上延伸。

[0124] 另一种方法是仅仅在模具体5的表面4的内部部分的减少区域上施加真空。晶圆趋于形成在施加真空的地方,因而在较小的内部区域上施加真空可导致成形面6被晶圆19不完整地覆盖。如参照图27所示,减小的真空区域能够通过较小的真空增压室2701a或位于不期望真空的区域中的模具体2705的背侧上的不透气的涂层2712来实现。这种涂层的示例是CVD SiN(氮化硅)或热解石墨。形成的晶圆2719然后不延伸到成形面2706的锋利边缘,并且能够从完全平坦的表面释放。这可以影响晶圆的释放特性和形成事件期间晶圆经历的塑性

变形量。已经发现,锋利边缘是对于形成的晶圆2719具有增强的附接的位置,并且提供晶圆2719与成形面2706之间的强机械联接。防止晶圆从一边到一边机械地连续促进晶圆与成形面之间的相对滑动,从而减少了塑性变形量以及相关的位错的产生和倍增以及其他的结晶缺陷。任何这种位错和缺陷都将出现自由由于成形面和所固化的晶元的热膨胀系数的不等。

[0125] 或者,对于相似的较简单实施例,如参照图28示意性所示,成形面2806可以具有越过真空增压室的区域2803的延伸部2893,使得没有已熔化的材料被吸到其边缘附近的模具板,从而使出现在边缘附近的较强附接效应最小化,并且因此所形成的晶圆2819能够更容易地释放。

[0126] 如参照图29示意性所示,成形面2906在边缘2993的区域内也可以是非平坦的,从而促进熔化物向成形面表面2906的逐渐引入,并且进一步减小形成的晶圆2919到成形面2906机械附接的机会。

[0127] 这些减小形成的晶圆与成形面的附接程度的技术中的任何一种或多种(如减小的区域真空增压室、不透氣层、脱模销(ejector pin)、脱模板(stripper plate)、不平坦边缘区域等)都可以与以上所述或下文中出于相似的目而开发的任何其他结构相结合。

[0128] 必需将模具板5紧固于增压室组件8。这可以利用传统的销或另一种机械附接机构来完成。可替代地,如参照图27所示,模具板2705可以通过真空紧固于增压室组件2708。在这种情况下,不透氣涂层2712设置在模具板2705的边缘周围。辅助真空增压室2701b应用在模具板2705的该不透氣区域上,作为模具板到增压室组件2708的机械附接方式并且当主增压室2701a被加压时用于固化的半导体晶圆2719的释放。较薄的交叉阴影区域是诸如热解石墨的不透氣涂层,其不允许气体流过,这用于两个目的。首先,其防止真空被施加到边缘附近的模具板2705的外部,所以固化的晶圆2719由与在其中施加真空的腔2703a相邻的未被涂覆区域限定。这保持晶圆2719的边缘远离模具板2705的边缘,并辅助晶圆2719的释放。外真空增压室2701b还能够施加在该涂覆区域2712上,以在晶圆2719的释放期间当内部增压室2701a未应用真空时将模具板机械地附接到真空组件2708。使用真空作为机械附接方式的一个优点在于,其不影响模具板2705的热质量,而热质量可影响晶圆厚度。另一个优点在于,其能够提供更简单地自动加载和卸载模具板2705的方式,给定形成每个晶圆的合理持续时间范围和模具板的耐久性,则模具板2705在生产日的过程中必须以从可每分钟一次到每两到三个小时一次的范围的速率循环经过附接和分离多次。

[0129] 形成的硅板的目标厚度的控制和厚度一致性的控制对于太阳能电池制造中硅板的使用是重要的,因为其能够影响由形成的硅板晶圆制成的晶圆的强度和热质量。本发明的方法能够用于制造单个的半导体晶圆或较大的板,能够由这些半导体晶圆或较大的板获得例如用于在太阳能电池中使用的晶圆。本讨论将使用术语“板”,因为其更普遍,但将理解到,该厚度论述也涉及形成为晶圆的本体。厚度和后续的热质量在晶圆经历诸如金属化烧结的快速热循环时是非常重要的。硅板的薄区域可导致局部脆弱、操作期间的晶圆断裂以及减少电池处理时的产率。

[0130] 通过此处公开的本发明形成的硅板的厚度主要通过控制上述成型期间从熔化物13的热提取来决定。来自熔化物的每单位面积的热通量受模具板5的材料、厚度和表面纹理以及所应用的真空压力以及熔化物13和模具板5两者的温度影响。

[0131] 在接触后,熔化物13与模具板5之间的亲密热接触即导致固体硅的板19的固化,其

中板19的厚度基于熔化热和热通量生长:

$$[0132] \quad V=h*(T_{\text{melt}}-T_{\text{mold}})/H_f$$

[0133] 其中, V 是固化前沿速度, h 是传热系数, T 是温度, 以及 H_f 是熔化的体积热, 对于硅是 $4.2 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ 。该简单的形式忽略了熔化物过热的比热, 该比热一般小于上述 H_f 的5%。具有平行于模具板的成形面6的固化前沿的平坦情况也基本适用于模具板横跨熔化物表面15移动的连续过程, 并且固化前沿将几乎平行, 但是与模具板成浅角。从文献和实验测量可知, h 的示例值为 $\sim 5000 \text{ W/m}^2\text{K}$, 该示例值将导致对于 100°C 和 800°C 的 ΔT 分别为 0.1 mm/s 和 1 mm/s 的固化前沿速度。在接触之后的初始时期期间, 硅板厚度能够由模具板与熔化物接触的时间来控制。

[0134] 当从熔化物中提取热时, 模具板5将基于其自己的热质量和导热率而变热。对于 ΔT 为 100°C 的上述情况, 通过具有 $k=50 \text{ W/mK}$ 的导热率的模具板的 $5 \times 10^5 \text{ W/m}^2$ 的热通量将导致模具板中 10°C/mm 的温度梯度。如果薄的模具板与绝热背板一起使用, 则模具板的体温度将升高, 直至当 $T_{\text{mold}} \approx T_{\text{melt}}$ 时其达到饱和。对于具有比热 $C_p = 3.5 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ 和初始 ΔT 为 100°C 的 2 mm 厚的模具板, 其将具有 $7 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ 的最大热容量, 这对应于 $167 \mu\text{m}$ 的硅板厚度。这提供了用于独立于停留时间的厚度控制的稳定化机构。

[0135] 类似地, 模具板可以设计有不同厚度的不同材料, 包括堆叠方式的绝热层, 以实现期望的硅板厚度和提高的统一性, 该提高的统一性对于停留时间的变化是稳固的。作为一个模具板的示例, 如图30示意性示出的, 具有高导热率的模具板3005的层3008可以以一定的厚度和初始温度而使用, 所述厚度和初始温度选择为使得一旦已经形成硅板的期望厚度, 则层3008将热饱和。热饱和意味着如果熔化物与层3008之间有温度梯度的话, 则没有附加的半导体材料能够固化。更绝热的内部层3007将阻滞后续的热流动, 使得固化率将在该初始饱和点之后充分减缓。层3008可以几乎饱和, 使得固化率减缓到小于原始固化率的10%。这提供了更稳固的控制厚度的方式, 因为其降低了对停留时间的敏感度。

[0136] 模具板材料的热扩散率将对热提取施加附加的限制, 如果该热扩散率不足以通过模具板提取热并且表面温度反而升高的话。较低的热扩散率能够有助于改善板厚度的统一性, 因为模具板表面温度的升高将降低固化前沿速度并降低厚度对停留时间的敏感度。

[0137] 在模具板与熔化物之间的初始接触后, 熔化物的表面能够成形为部分地符合模具板。这能够施加如上所述的光捕集纹理, 并且另外能够影响热传递。应用于模具板5的背表面4(图1)的真空压力能够用来平衡熔化硅的表面张力, 并规定模具板的接触表面面积和后续的传热系数。图31A以横截面图示意性地示出了模具板3105的在成形面3106上具有纹理化表面的一部分的示例。对于抛光的表面, 槽3110的深度可以小于1微米, 或者在特意设计的纹理上可以为20至50微米。在图31B所示的轻真空压力下, 几乎没有驱动力来使熔化物表面3115变形, 并且仅仅纹理的高点将与熔化物密切接触, 用于热提取。熔化物与模具表面之间的空的空间的剩余穴(pocket)相对绝热, 并且具有减小总的热传递系数的效果。一旦形成了固体的连续层, 便不发生进一步的变形。在较强的真空压力下(在加压熔化物腔内达到 1 atm 或更高), 在形成固体之前, 熔化物能够被迫更深地进入槽中, 从而有效地增加接触面积, 如图31C所示。

[0138] 当模具板接触最初处于环境压力的熔化物表面时, 压力改变以匹配施加于模具板的背部的真空压力, 其中响应的时间常数等于:

$$[0139] \quad \tau = \frac{M\epsilon\mu}{2\kappa\rho} \frac{t^2}{RT}$$

[0140] 其中, M 、 μ 、 ρ 和 T 是气体的分子量、动态黏度、密度和温度, R 是摩尔气体常数,以及 ϵ 、 κ 和 t 是模具板的空隙率、透气度和厚度。作为示例,使用1273 °K的氩气和具有 $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ 的透气度、及5%的空隙率的1 mm厚模具板、 $\tau=15 \text{ ms}$ 的属性。可以得到具有跨越三个数量级的大小的透气度值的模具板材料,因此当与厚度选择相结合时,该时间常数能够被调整到若干秒之间以及小于大约1毫秒。

[0141] 对连续层固化之前使液体变形可用的时间由熔化物过热、比热、成核之前的过冷却以及热通量决定。模具板和熔化物状况可以选择为使得在凝固之前可用的时间比用于压力减小和熔化物表面变形的时间常数长。在凝固之前的这种时间使得液体能够更好地符合模具板表面(与图31C所示的那个类似),并且增加接触表面和后续的热传递系数。

[0142] 一种增加晶粒尺寸的方式是在晶圆的变形期间使用模具板与熔化物之间的功能层。存在不同种类的功能层,其可由不同的技术来提供,并且可以不同的方式发挥功能。另外,这些功能层可以具有多种不同的材料。

[0143] 一种功能层提供非成核界面,该非成核界面允许从熔化物的热提取和对液体的过冷却(sub-cooling),导致固体晶粒的横向生长而不出现新晶粒的成核,从而带来较大的晶粒尺寸。另一种功能层提供了化学屏障,抵抗杂质从模具板的材料进入正在形成的半导体晶圆中的污染性扩散。又一种功能层可以促进期望位置(品种)中的晶粒成核。这种层能够提供的又一种功能是防止形成的本体与模具板的附着。

[0144] 一种有效的非成核功能层是氧化硅的薄膜,例如二氧化硅,如500 nm厚的膜。示差扫描量热法(DSC)试验表明,在液体硅与二氧化硅层之间可保持超过150 °C的过冷却。

[0145] 可在模具板成形面、或熔化物上、或该两者上设置功能性材料。首先论述在熔化物上设置功能性材料,然后是关于在模具板上设置功能性材料的论述。

[0146] 参照图32A-32E,一种创建氧化硅功能层的方法被示意性示出,以在硅熔化物13的自由表面15上创建功能层。这能够通过借助于引入氧化气体种类在熔化物上直接生长氧化硅的薄层3216来实现,所述氧化气体种类与熔化物表面15上存在的硅发生反应以形成浮在熔化物表面上的氧化硅薄层(图32B)。然后,模具板5被浸沾到熔化物中(图32C),形成模具板5的成形面6上的晶圆3219。利用施加的真空将模具组件3208从熔化物表面15取出,从而将形成的熔化物3219从熔化物升起。移除的晶圆3219包括功能性材料的涂覆层3216(图32E)。在这种方法中,功能层在每个晶圆成型事件之间再生长。

[0147] 参照图33A-33H示意性示出了另一种创建非成核功能层的方法。该方法是在固体硅表面上生长这种功能层,该功能层随后被熔化回去,从而仅仅留下氧化硅。由于氧化物生长的动态特性与氧化物特性在液体与固体硅之间不同,所以可以证明能够在固体硅表面上而不是在硅熔化物的自由表面上生长功能层是有益的。在这种方法中,首先使模具板5的成形面6与熔化物表面15接触,从而如上所述的那样制造牺牲晶圆3318,但是其具有小的晶粒。牺牲晶圆3318被从模具板5释放,并且浮在熔化物13的表面15上。然后,将氧化环境气体3317引入到牺牲晶圆的表面,导致氧化物层3316的生长。与氧化物层生长同时地,或者随后地,通过熔化物13的高温使牺牲硅晶圆3318从下方熔化离开,但是氧化物保留一段时间。最

后,使模具板5与浮动的氧化物功能层3316接触,并且形成产品晶圆319。

[0148] 功能层能够执行的另一种功能是作为化学屏障,以防止例如杂质从模具板向正在形成的半导体晶圆的扩散。功能层能够执行的另一种功能是防止模具板与固化的硅板之间的粘结并从而有助于释放。在正在形成的本体中,功能层还能够阻止不受控的晶粒成核。硅石能够用于这些目的中的每一个。如果它被在空间上调整,不同的功能性材料还能够促进期望位置处的晶粒成核。

[0149] 另一种在熔化物表面与模具板之间创建功能层的方法是在模具板自身的表面上创建这种功能层,例如通过在石墨模具板上沉积二氧化硅或氮化硅的功能层。图30示出了模具板3005上的这种功能层30014。一种创建这种功能层的方法是直接以最终形式沉积功能层,例如通过化学气相沉积(CVD)、或者通过物理气相沉积(PVD)。富氢的氮化硅的层通过等离子增强化学气相沉积(PEVCD)例行地沉积在硅太阳能电池上,用作抗反射涂层。已经发现这些氮化硅层和由SiO₂沉积的电子束对于形成模具板上的成核抑制缓冲层是有效的。

[0150] 另一种方法是沉积前体材料层,该前体材料层随后被转化为最终功能层3014。例如,硅的薄层能够通过电子束蒸发沉积到模具板上,并且随后通过在有氧化气体的情况下的热退火而转化为二氧化硅。

[0151] 另一种实现成形面上的功能层的方式是使用粉末层。该粉末层可由陶瓷粉末构成,例如由碳化硅、氮化硅或二氧化硅构成。粉末层可以是单成分或多成分的,其中粉末具有不同的组分和/或颗粒尺寸分布。该粉末层可以通过喷洒以及随后对浆料的干燥来敷设。

[0152] 在上述实现方式的每一个中,所创建的功能层能够在多个晶圆的成型过程中继续存在而无需再生或重新沉积功能层。然而,也可能需要在每个成型事件之间再生或重新沉积功能层,以获得最佳的功能性。所沉积、转化或再生的功能层的孔隙率必须仍然足以允许气体通过功能层的平面,使得真空或压差附接机构能够运行。

[0153] 因此,功能性材料能够从包括但不限于以下材料的组中选择,这些材料为:氧化硅、二氧化硅(硅石)、碳化硅、氮化硅、氮氧化硅、碳氧化硅以及氮化硼和硅本身(作为晶种)。

[0154] 上文已经论述了对由多种材料构成的模具板的使用,这些材料例如为:石墨、碳化硅、氮化硅、硅石、氮氧化硅、碳氧化硅、碳化硼、氮化硼和这些材料的合金,包括氮氧化硅以及在某些情况下还有氧化铝。

[0155] 硅本身可能是生长硅晶圆的极佳的材料,这是由于其可以以非常高的纯度获得、众所周知的热属性、以及容易生长或沉积用作功能层的硅基化合物(如二氧化硅、氮化硅、碳化硅),如上所述的那样。更具体地,已经发现二氧化硅具有极佳的非成核和化学屏障属性,并且能够在硅上生长。因此,理想的是出于某些原因而使用由硅制造的模具板5。一个显著的问题是,硅是不透气的并因此不能将真空或压差传递给熔化物。然而,已经开发了多种使硅透气的方法,将在下面进行论述。

[0156] 如参照图34对示意性横截面所示意性示出的,激光通孔3432可以被切割到薄的块硅3434(100至300 μm厚)的衬底3405中,其中在硅衬底的至少一个面通孔直径小于3μm。(如本文所使用的,术语“模具板”指的是完成的模具元件,具有成形面和对立面。已熔化材料被抵靠模具板的成形面。在一些情况下,可以使用模具体,其具有相对于彼此布置的多个模具板。术语“衬底”在本文中用来指代被处理而变为模具板的材料。)通孔3432的尺寸和间距可

以变化,以控制诸如厚度和微结构等晶圆特性。在通过切割孔形成多孔性之后,可以通过氧化或用硅的氧化物、氮化物和碳化物进行涂覆来进一步处理衬底3405,以形成期望的外部功能层3431。其他的处理方法(如反应离子蚀刻)也可以用来产生通孔。

[0157] 如果如参照图35示意性所示的较厚的衬底3505是所期望的,则用激光切割具有小于 $3\mu\text{m}$ 直径的通孔可能变得不切实际。一种替代性的方法将是切割大的圆锥形通孔3532,该孔在衬底3505的一个面3531上具有 $100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的直径而在相反面3533上具有 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的直径。衬底3505的主体3534是块硅。然后,能够用硅、碳化硅、氮化硅、硅石或这些硅基化合物中的一些或全部的组合的粉末来填充这些通孔。能够例如通过施加期望粉末的浆料来填充通孔,所述浆料具有与通孔尺寸一致的颗粒尺寸的混合以及对具有大直径孔的衬底的面3533的所期望的衬底透气性。更具体地,应当包括接近小孔的直径的颗粒,以允许粉末混合被牢固地楔入到孔中并且具有小得多的尺寸的颗粒应当用来改变透气性。然后,能够真空可以被用来从具有小孔的衬底的面3533将粉末颗粒装入通孔中。能够在惰性或反应环境中对衬底进行热处理,以氧化、氮化、碳化、反应键合、或烧结粉末组合从而连接和使通孔内的粉末压实。

[0158] 目前为止所描述的两种使用激光切割的通孔的方法产生具有肉眼看上去不均匀的透气性的透气硅。这对于成核控制可能是期望的。如果期望均匀的透气性,则需要以纳米级的孔将块硅制成可透气的。在文献中已经描述了通过用诸如银、金、铜的金属催化剂层在 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 中进行蚀刻创建多孔硅的薄层的过程(例如,由C. Chartier等人在Electrochimica Acta 53 (2008)5509-5516中的文献中进行了描述)。

[0159] 利用银(Ag)辅助的 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 蚀刻,可以制造多种新颖类型的衬底,用于由硅熔化物生长硅晶圆。图36示出了厚的多孔硅衬底3605($100\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 厚),其在表面上具有氧化的多孔硅3631。在蚀刻过程期间,生成两种类型的多孔硅。沉入到硅中的银颗粒留下具有数百纳米(nm)直径的大的宏观孔。在样本的表面和孔壁上生成纳米多孔硅。能够利用诸如NaOH或KOH的碱性蚀刻来去除该纳米多孔硅。纳米多孔硅比宏观多孔硅反应性强得多,并且如果例如期望厚的 SiO_2 层,则其能够留在适当的位置。在硅蚀刻之后,建议在 HNO_3 中进行清洁步骤,以从样本去除任何残留的银。为了形成 SiO_2 层,可以在含氧环境中执行 900°C 和 1300°C 之间的热氧化。可以通过所沉积的Ag的量、蚀刻时间、 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 比和熔池温度来调节透气度。图36示出了通过这种方法用中心3634中的局部氧化多孔硅和表面3631上的多孔 SiO_2 层来制造衬底3605的示例。

[0160] 上述文献中描述的方法的一个缺点在于,不容易在创建多孔硅的局部区域的同时保持相邻区域中的光滑的光洁度。随着完全蚀刻穿过厚衬底所需的时间流逝,一部分银变成溶解在蚀刻溶剂中,并且蚀刻在衬底的整个表面上被催化,即使在 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 中的蚀刻之前银层被掩膜也是如此。该问题能够通过本发明的发明人于此所开发的技术得到解决。图37示出了利用多孔硅区域创建衬底的优选流程。

[0161] 硅衬底被清洁(3761),然后从氮化银溶液3762中被电镀。然后,通过例如在银晶种层的沉积3762之后用低功率设定的激光使银与下面的硅合金化3765,能够在样本表面上创建银硅合金的区域。然后,能够在浓硝酸中去除非合金的银3772,留下与具有银硅合金的区域相邻的干净硅的区域,这是因为Ag-Si合金没被硝酸蚀刻掉。Ag-Si合金将仍然用作催化剂,但是将不污染蚀刻熔池,且因此能够通过 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中蚀刻这样制备的衬底来制造

具有多孔硅塞的块硅衬底3766。图38示出了氧化3744之后的这种衬底。氧化的多孔硅塞3832穿过块硅3834。块硅区域被涂覆全致密的SiO₂ 3831。如果在块硅上需要厚的多孔SiO₂层,则衬底可在合金区域被完全通过3766蚀刻之前或之后浸入 3767在掺Ag的蚀刻溶液内(大约1000 ppmw的银就是充足的)。这将产生样本表面的纳米多孔硅的厚层,该厚层将在氧化后产生厚的多孔SiO₂层(在这种情况下,3834将是多孔SiO₂而不是块SiO)。在最后的硅蚀刻3766或3767之后,应当通过DI水中清洗来清洁样本3768。如果不希望多孔硅,则能够例如在诸如1% NaOH的弱苛性溶液中蚀刻样本(3769)。在所有情况下,都应当在硝酸中清洗衬底3770,以去除残留的Ag金属。利用这种方法,能够创建块硅和多孔硅的三维结构。由于多孔硅比块硅更容易反应,所以能够创建块硅和硅的反应产物(如SiO₂或氮化硅)的三维结构。除了抑制具有SiO₂层的成核之外,真空的控制和热传递的控制允许进一步控制生长在这些衬底上的晶圆的微型结构。

[0162] 如前面所概述的,热生长的二氧化硅能够在生长硅时良好地用作成核抑制层。具有相对较大的晶粒(晶粒直径为晶圆厚度的3至5倍)的硅晶圆生长在具有激光通孔或金属辅助蚀刻产生的多孔性的硅衬底上。微型结构受激光通孔的密度和尺寸的控制。晶粒的成核在通孔的位置被加强,在别的位置被抑制,显示出对成核的高程度控制。近似单晶硅生长在被氧化的多孔硅衬底上,其中该衬底用作生长晶圆的品种。

[0163] 因此,如刚刚所述的,模具板能够由多孔硅形成,并且如前面所概述的,模具板能够由下列材料组成:石墨、碳化硅、氮化硅、硅石、氮氧化硅、碳氧化硅、碳化硼、氮化硼和这些材料的组合,与多孔硅的组合一起,如前面刚刚所述。

[0164] 上面的论述中的大部分涉及具有纹理化成形表面的模具板。然而,此处公开的本发明对于具有非纹理化的、基本光滑的、甚至基本抛光的模具表面的模具板也是可用的。

[0165] 此处公开的本发明的一部分的主要方面是使用模具板两侧的压差以及在模具板上形成晶圆,以控制半导体(一般为硅)到模具板的固化和粘附,并且通过稍后的压差的缓和来允许形成的晶圆的释放。该方面极大地增大了用于在衬底上固化板可用的参数和材料的范围,并且还降低了成本。模具板可以(尽管不是必须地)比熔化物冷,甚至显著地比熔化物冷,这是因为粘附通过压差产生而不依赖于润湿。较低的模具板温度的使用还扩大了可用的板材料的属性。通过压差的减小或者甚至颠倒进行的释放提供了快速、经济和可制造的释放方法,该方法不依赖于释放涂层的功能及其再涂敷。

[0166] 几乎仅仅穿过形成的晶圆的厚度来提取热量(而不是沿着其长度)。因此,液体与固体之间的界面基本平行于模具板成形表面,或者与其成相对较小的锐角。因此,固化的半导体本体的温度横跨其宽度是基本均匀的,产生低应力和低位错密度并因此产生较高的结晶质量。杂质从界面向块熔化物的分离可以发生,产生生长期间材料的净化。能够使用具有低分离系数(segregation coefficient)的掺杂剂(例如,在硅中掺镓),因为每个晶圆能够由具有相同的掺杂剂浓度的熔化物生长并因此具有相同的掺杂剂浓度。

[0167] 模具板必须允许气体流过它以建立和保持压差并且这能够通过跨越板的整个区域的多孔性或者通过分布在整个板上的集中的多孔性来实现。模具板可以大致具有单个晶圆的尺寸或者具有多个晶圆的尺寸,例如呈带形。熔化物向模具板的引入可以以多种配置来实施,包括:与材料的熔化物的顶部的全区域接触;以水平或竖直的方式或介于其间的方式来来回移动熔化物与模具板的部分区域接触;以及通过将模具板沾入到熔化物中。固化层

的厚度能够通过改变模具板的温度、模具板的厚度、熔化物的温度以及模具板与熔化物的接触持续时间来控制。晶粒尺寸能够通过以定向的方式将模具板引入到熔化物由模具板的初始温度来控制。通过定向的方式意指模具板的一部分首先渐进地接触熔化的材料,然后另外的部分接触熔化的材料,而不是整个模具板全部同时接触熔化的材料。晶粒尺寸也可以通过模具板与熔化物表面之间的界面处的材料的属性来控制,特别是通过使用减少成核趋势的功能性材料来控制。通过提供使过量的未固化熔化物脱落的机构来帮助从熔化物去除形成的晶圆,否则,该未固化熔化物将通过毛细作用被保持。晶圆从模具板的去除可以通过压差的降低或颠倒来实现,或者通过机械方式来辅助。熔化物引入、固化的控制、过量熔化物的去除以及晶圆的去除的各种方法能够以任何合理的方式组合。为了弥补固化板的去除造成的材料损失,必须向熔化物添加材料。这能够通过添加固体片或通过添加熔化在单独容器中的已熔化材料来完成。加料可以发生在每个晶圆的形成之间、成批的晶圆的形成之间、或连续地形成。被添加的材料必须也含有掺杂剂,其中掺杂剂的浓度与固化晶圆中期望的浓度大致相同。然而,有意的掺杂水平可以变化,以保持对固化晶圆的掺杂的较紧密的控制。

[0168] 方法发明于此的有用实施例具有如下特征。为了促进大的晶粒,熔化物被以渐进的方式引入到模具板,例如通过使用参照图9A和9B所描述的倾斜放入方法。还使用了减少晶粒成核的功能性材料,无论是在模具板上或是在熔化物的表面上使用。借助于弯月部控制元件分离弯月部。模具板比要形成的晶圆大,并且真空被限定于模具板的仅仅一部分,以便于释放。

[0169] 尽管本说明书的一些部分着重于随后被加工成太阳能电池的硅板的制造,但本文公开的方法不限于该应用。形成的硅的晶粒尺寸和结构可以不足以允许通过这些方法直接在硅板上制造太阳能电池。由于固化发生在晶圆的整个厚度上,所以存在将杂质排除到大片的熔化物中的可能,如上所述,并且因此能够在处理期间以化学方法净化硅。因此,可能的是,尽管一些直接制造的板具有小到不能支持最高效的太阳能电池的晶粒,但以极低的成本达到合理效率的电池(或许为15%)也许是可能的。

[0170] 这样,可以将Si板用作用于在本说明书的开始部分描述的囊内再结晶(RIC)技术的原料。

[0171] 另外,被形成的材料不必是硅。其他半导体材料也可以使用,如元素半导体(例如,锗)或化合物半导体(例如砷化镓)。

[0172] 本文已经描述了本发明的很多技术和机械方面。本领域普通技术人员将理解,这些技术和机械方面中的很多能够与其他公开的技术相使用,即使没有具体描述它们在一起使用。此处公开的能够有效地组合和使用的元件的任何组合、子组合、子子组合等都意在作为明确的发明来阐述,无论主张与否。不可能将数百个可行的组合作为发明来具体地阐述,这些可行的组合是创新的并且其基于在此所公开的发明。

[0173] 因此,在此所公开的发明包括方法、制造的产品、以及制造装置。

[0174] 在此所公开的方法发明包括通过以下步骤制造用于后续再结晶的半导体板预制件以及然后将该半导体板用作太阳能电池衬底,所述步骤为:使冷的多孔模具板与半导体材料的熔化物接触;在模具板的前和后表面之间形成压差,并从而将薄半导体板与熔化物分离;使形成的预制件板再结晶,如在RIC应用中所描述的那样。另一种方法发明是利用冷

的模具板和半导体熔化物制造太阳能电池衬底的方法,所述太阳能电池衬底无需再结晶,并且可以具有或者不具有纹理化表面。已经论述了这些方法的很多变型,包括已熔化材料和模具板相接触的方式(浸沾和倾斜;模具板下方升起的熔化物;模具板上方的熔化物;位于竖直的模具板的侧面的熔化物;将模具体竖直地投入熔化物中)。其他的变型涉及施加压差的方法,包括:以大气压将全部或局部真空用于熔化物表面;使用加压的熔化物炉;在整个模具板上施加统一的压力;或者在模具板的不同位置施加压差状态。已经论述了用于从模具板移除固化体的很多不同的方法和装置,包括:取消模具板两侧的压差;施加正压力,机械销,将模具板成形以防止粘附,提供用作脱模剂的功能性材料,以及沿模具板的一部分上的不透气的涂层使用双增压室真空。

[0175] 例如,任何用于穿过模具板抽吸真空的合适的方法都能够使用。任何半导体都能够用作用于模具板预制件的材料。多种技术能够用来防止液体附着于形成的板预制件的底部。不同的功能性材料能够用于不同的目的。可以使用不同的将熔化物引入模具板的方法。

[0176] 此处公开的制造发明的产品包括根据上述方法制造的半导体板预制件,该半导体板预制件适于在有再结晶的情况下或没有再结晶的情况下使用,具有或者不具有纹理化表面。另外于此的产品发明包括模具板的各种构型,包括:有贯通的填充有多孔材料或其他材料、或者未填充的盲孔的模具板;分层的模具板,具有不同厚度和不同热扩散率的层;比要固化的半导体本体大的模具板,和/或具有圆形边缘的模具板;在成形表面具有功能性材料的模具板;具有平坦或纹理化成形表面的模具板。于此的更多的产品发明是由多孔硅构成的模具板,其具有或者不具有肉眼可见的贯通开口,这些开口可以填充有多孔材料或者不填充;并且具有或者不具有外表面,例如硅石,或其他材料。

[0177] 于此制造装置的发明包括槽和用于增压室和模具板的支撑机构的布置(如上文针对半连续制造模式所描述的),以及增压室和模具板组件;具有扫移能力的双增压室;用于模具板和形成的晶圆的附接和释放的双增压室。于此的另外的装置发明包括各种在熔化物中产生升起部分的装置,包括移动围梁构件、用于泵送熔化的半导体向上穿过其中的泵和升起的槽、以及磁流体动力学设备。于此的另外的装置发明包括用于将已熔化材料送入到冷的模具板的不同布置,包括已熔化材料位于模具板下方的布置、已熔化材料从上方(沿重力方向)被送入到模具板的布置、以及已熔化材料从侧方被送入到模具板的布置。

[0178] 尽管已经示出和描述了特定的实施例,但本领域普通技术人员应当理解,可以在不偏离其较宽方面的本公开的情况下进行各种变化和修改。意在使上面的描述中包含和附图中示出的所有主题都解读为示例性而非限制性的。

[0179] 本公开描述和公开了不止一个发明。在本文和相关文件的权利要求中阐述了本发明,这些文件不仅是所提交的文件,而且还是基于本公开的任何专利申请的进行过程中所形成的。发明人意在在现有技术允许的限度内主张所有的各种发明,如其随后所确定的那样。本文所描述的特征中没有那个特征对于在此所公开的每个发明都是必要的。因此,发明人意在说明在此所描述的特征(但是并未主张在基于本公开的任何专利的任何特定权利要求中)不应被结合到任何这样的权利要求中。

[0180] 硬件的一些组合、或步骤的组在此处称为发明。然而,这不是承认任何这种组合或组都必然是在专利性上独特的发明,特别是其被在由关于在一个专利申请中审查的发明的数量或者关于发明的单一性的法律和法规所仔细考虑时。其意在作为本发明的实施例的简

短说法。

[0181] 一并提交了摘要。需要强调的是,提供本摘要是为了满足需要摘要的法规要求,即:摘要允许审查员和其他检索人员快速确定技术公开的主题。摘要因其如专利办公室的规定所约定的那样不被用来解释或限制权利要求的含义或范围的理解而提交。

[0182] 上面的论述应当理解为示例性的,而不是认作在任何意义上的限制。尽管参照其优选实施例特别示出和描述了本发明,但本领域普通技术人员应当理解,可以在不偏离权利要求限定的本发明的精神和范围的情况下,可在其中进行形式和细节上的各种改变。

[0183] 权利要求中的所有装置或步骤加上功能元件的相应结构、材料、动作和等同设置意在包括用于与具体主张的其他要求保护的元件组合地执行功能的任何结构、材料或动作。

[0184] 本发明的方面

[0185] 本文中发明的下述方面意在此处进行描述,并且本节是为了确保它们被提及。它们以方面的形式出现,并且尽管它们看起来与权利要求类似,但其不是权利要求。然而,在将来的某时,申请人保留在本申请或任何相关申请中要求保护这些方面中的任一个及全部的权利。

[0186] A1. 一种制造半导体本体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0187] a. 提供具有表面的熔化半导体材料;

[0188] b. 提供包括成形表面的多孔模具;

[0189] c. 提供压差状态,使得成形表面的至少一部分的处压力小于已熔化材料表面处的压力;

[0190] d. 使成形表面与已熔化材料接触一段接触持续时间,使得对于接触持续时间的至少一部分:

[0191] i. 压差状态被提供;以及

[0192] ii. 成形表面的至少一部分处于半导体材料的熔点以下的温度,

[0193] 使得半导体材料的本体在成形表面上固化;

[0194] e. 引起成形表面相对于熔化半导体材料的运动,其中固化的本体位于成形表面上;以及

[0195] f. 减小压差状态的程度,从而促进固化本体与成形表面的分离。

[0196] A2. 方面1的方法,提供压差状态的步骤包括在已熔化材料表面提供大气压以及在成形表面提供小于大气压的压力。

[0197] A3. 方面2的方法,其中小于大气压的压力是部分真空。

[0198] A4. 方面1的方法,提供压差状态的步骤包括在已熔化材料表面提供超过大气压的压力以及在成形面提供大气压。

[0199] A5. 方面1的方法,模具包括单个成形表面,该成形表面接触熔化半导体材料的表面。

[0200] A6. 方面1的方法,模具包括多个表面,所述多个表面相对于彼此倾斜,接触步骤包括将模具沾浸到已熔化材料中,使得已熔化材料接触所述多个表面。

[0201] A7. 方面6的方法,模具包括正交表面。

[0202] A8. 方面1的方法,还包括在使成形表面与已熔化材料接触的步骤之前,使成形表

面相对于已熔化材料的表面倾斜的步骤,使得成形表面的仅仅一部分与已熔化材料的表面进行初始接触。

[0203] A9. 方面1的方法,还包括在使成形表面与已熔化材料接触的步骤之后,使成形表面相对于重力场倾斜的步骤,使得已熔化材料从成形表面流走。

[0204] A10. 方面1的方法,还包括在引发成形表面相对于已熔化材料的运动的步骤期间或之后,使成形表面绕具有垂直于成形表面的分量的轴线旋转的步骤,使得已熔化材料从成形表面流走。

[0205] A11. 方面1的方法,还包括在引发成形表面相对于已熔化材料的运动的步骤之后,提供压力状态的步骤,使得成形表面与固化半导体本体之间的压力比固化半导体本体的自由面处的压力大,所述自由面背对所述成形表面。

[0206] A12. 方面1的方法,还包括在成形表面与已熔化材料之间设置功能性材料的步骤,所述功能性材料选择为促进从下组中选择的功能:

[0207] a. 抑制晶粒生长的成核;

[0208] b. 防止杂质从模具迁向固化半导体本体;

[0209] c. 加强固化半导体本体从成形表面的释放;以及

[0210] d. 促进晶粒生长在固化半导体本体的特定位置处的成核。

[0211] A13. 方面1的方法,还包括以下步骤:

[0212] a. 在引发相对运动的步骤之前,在固化半导体材料上设置包括氧化物的功能性材料的步骤,所述固化半导体材料指定为牺牲固化体;

[0213] b. 使固化的牺牲固化半导体本体熔化,从而在已熔化材料上留下功能体;以及

[0214] c. 使成形表面与已熔化材料上的功能体接触第二接触持续时间,使得对于第二接触持续时间的至少一部分:

[0215] i. 压差状态被提供;以及

[0216] ii. 成形表面的至少一部分处于半导体材料的熔点以下的温度,

[0217] 使得具有自由面的半导体材料的本体在成形表面上固化。

[0218] A14. 方面13的方法,还包括在使成形表面与功能体接触的步骤之前,引发成形表面相对于功能体的相对运动的步骤,使得它们分开一段时间。

[0219] A15. 方面13的方法,其中使成形表面与功能体接触的步骤包括在熔化牺牲体的步骤期间保持成形表面与功能体相接触。

[0220] A16. 方面12的方法,设置功能性材料的步骤包括将功能性材料设于成形表面。

[0221] A17. 方面12的方法,设置功能性材料的步骤包括将功能性材料设于已熔化材料的表面。

[0222] A18. 方面17的方法,已熔化材料包括硅,设置功能性材料的步骤包括将固化的功能性材料的本体设于熔化硅的表面,以及使熔化硅的表面处的环境富氧,从而产生熔化硅的表面上的SiO₂本体,还包括使成形表面与SiO₂本体相接触的步骤。

[0223] A19. 方面12的方法,功能性材料从由下列材料构成的组中选择,所述材料为:氧化硅、二氧化硅(硅石)、碳化硅、氮化硅、硅、氮氧化硅、碳氧化硅、以及氮化硼。

[0224] A20. 方面1的方法,还包括在使成形表面与已熔化材料相接触的步骤之前,在成形表面与已熔化材料之间的界面处设置优选的成核剂。

- [0225] A21. 方面8的方法,功能性材料从由硅和二氧化硅构成的组中选择。
- [0226] A22. 方面1的方法,还包括应用弯月部控制元件来将已熔化材料从固化体的粘附分离的步骤。
- [0227] A23. 方面22的方法,弯月部控制元件包括基本不被已熔化材料润湿的自体,具有相对于已熔化材料和大气压大于大约60度的润湿角。
- [0228] A24. 方面22的方法,弯月部控制元件包括杆。
- [0229] A25. 方面1的方法,成形表面包括基本无纹理的表面。
- [0230] A26. 方面1的方法,成形表面包括纹理化的表面。
- [0231] A27. 方面26的方法,纹理化的表面包括对应于要形成在固化半导体材料中的光捕集纹理的形状。
- [0232] A28. 方面26的方法,纹理化的表面包括对应于要形成在固化半导体材料中的电极定位纹理的形状。
- [0233] A29. 方面26的方法,纹理化的表面具有特性化的特征尺度(scale),并且固化的半导体自体具有小于该特性化的特征尺度的厚度。
- [0234] A30. 方面1的方法,多孔成型体包括从由下列材料构成的组中选择材料,所述材料为:石墨、碳化硅、氮化硅、硅石、氮氧化硅、碳氧化硅、以及氮化硼。
- [0235] A31. 方面1的方法,多孔模具包括烧结粉末的自体。
- [0236] A32. 方面1的方法,多孔模具包括石墨自体。
- [0237] A33. 方面1的方法,多孔模具包括已经被加工成多孔的初始为固体硅的自体。
- [0238] A34. 方面1的方法,多孔模具包括具有已贯通形成的孔的初始为固体硅的自体。
- [0239] A35. 方面34的方法,孔包括锥形孔。
- [0240] A36. 方面34的方法,还包括位于穿过固体自体的孔中的多孔材料。
- [0241] A37. 方面1的方法,多孔模具包括多孔硅的自体。
- [0242] A38. 方面37的方法,通过在硅自体的表面上沉积金属晶种层以及然后蚀刻被种植晶种的硅自体而形成多孔硅。
- [0243] A39. 方面33的方法,多孔模具还包括氧化硅的至少一个外表面层。
- [0244] A40. 方面1的方法,还包括控制成形表面的选定位置处的晶粒生长的成核的步骤。
- [0245] A41. 方面1的方法,控制成核的步骤从由下列步骤构成的组中选择:
- [0246] a. 提供具有空间变化的厚度的模具;
- [0247] b. 提供相对于成形表面在空间上变化的压差;
- [0248] c. 提供具有在空间上变化的热绝缘的模具;
- [0249] d. 提供具有在空间上变化的纹理的成形表面;
- [0250] e. 提供具有在空间上变化的热扩散率的模具;
- [0251] f. 在成形面设置特定区域(area-specific)温度分布(temperature profile);
- 以及
- [0252] g. 在首先接触已熔化材料的成形表面上的位置处设置晶种。
- [0253] A42. 方面1的方法,还包括控制成形表面的选定位置处的晶粒生长的方向性的步骤。

- [0254] A43. 方面42的方法,控制晶粒生长的方向性的步骤从由下列步骤构成的组中选择:
- [0255] a. 提供具有在空间上变化的厚度的模具;
- [0256] b. 提供相对于成形表面在空间上变化的压差;
- [0257] c. 提供具有在空间上变化的热绝缘的模具;
- [0258] d. 提供具有在空间上变化的纹理的成形表面;
- [0259] e. 提供具有在空间上变化的热扩散率的模具;
- [0260] f. 在成形面设置特定区域温度分布;以及
- [0261] g. 在首先接触已熔化材料的成形表面上的位置处设置晶种。
- [0262] A44. 方面1的方法,模具包括增压室。
- [0263] A45. 方面44的方法,模具包括模具板,增压室包括设计成加强模具板对抗任何过度压力的结构。
- [0264] A46. 方面44的方法,增压室包括具有至少两个腔的复合增压室,其中提供压差状态的步骤包括提供两种不同的压差状态,使得成形面的至少两个不同部分处的压力小于已熔化材料表面处的大气的压力,并且进一步包括在接触步骤期间,使一个腔相对于另一个移动以改变两种不同压力状态的相对位置的步骤。
- [0265] A47. 方面1的方法,进一步在其中:
- [0266] a. 设置已熔化材料的步骤包括在容器中设置已熔化材料,该容器具有至少一个壁,使得存在已熔化材料的弯月部,该弯月部外凸的曲率背对具有位于壁上方的最靠上部分的容器;以及
- [0267] b. 使成形表面与已熔化材料接触的步骤包括使成形面靠着外凸的弯月部移动。
- [0268] A48. 方面47的方法,引发相对运动的步骤包括引发成形表面与已熔化材料之间的基本线性相对运动。
- [0269] A49. 方面48的方法,引发相对运动的步骤包括引发基本垂直于局部重力场的相对运动。
- [0270] A50. 方面48的方法,引发相对运动的步骤包括引发具有与局部重力场对准的分量的相对运动。
- [0271] A51. 方面1的方法,设置压差状态的步骤包括:
- [0272] a. 在邻近模具表面的第一区域设置第一压差;以及
- [0273] b. 在模具的多个离散位置处设置不同的第二压差。
- [0274] A52. 方面1的方法,还包括抑制已熔化材料的表面的振荡运动的步骤。
- [0275] A53. 方面1的方法,设置已熔化材料的步骤包括在容器中设置已熔化材料,使得已熔化材料具有小于大约5 mm的深度,并且优选小于大约3 mm。
- [0276] A54. 方面1的方法,减小压差状态的程度的步骤包括颠倒压差的方向,使得力沿背对成形表面的方向施加在固化材料上。
- [0277] A55. 方面1的方法,还包括提供模具的成形表面和已熔化材料的表面,所述成形表面和已熔化材料的表面在其空间范围内各自处于统一的初始温度。
- [0278] A56. 方面1的方法,接触步骤包括使成形表面与已熔化材料的表面接触,使得成形表面的每个部分与已熔化材料接触几乎相同的持续时间。

[0279] A57. 方面56的方法,接触步骤包括提供成形表面相对于已熔化材料的表面的渐进的相对扫移。

[0280] A58. 方面1的方法,进一步在其中,模具具有有限的热容量,使得成形表面的温度基本上升到约等于已熔化材料的温度的温度,使得之后没有附加的已熔化材料固化。

[0281] A59. 方面1的方法,还包括通过减小初始固化层与模具之间的接触面积来减小模具与固化体之间的热传递系数的步骤。

[0282] A60. 方面59的方法,控制热传递系数的步骤包括调节压差状态的大小。

[0283] A61. 方面59的方法,其中,提供模具的步骤包括提供具有透气性、空隙率和厚度的模具,所述透气性、空隙率和厚度选择为结合已熔化材料的过热来控制压差状态的大小随时间的变化,以限定用于热传递系数的接触面积。

[0284] A62. 方面1的方法,其中,形成的晶圆具有低于已熔化材料中的杂质水平的杂质水平。

[0285] A63. 方面62的方法,其中,杂质的较低水平通过分离作用完成,并且固化前沿的前进保持足够慢以允许分离发生。

[0286] A64. 方面1的方法,还包括具有低分离系数的掺杂剂。

[0287] A65. 方面64的方法,还包括添加镓、砷、磷或锗的步骤,并且已熔化材料是硅。

[0288] A66. 方面64的方法,还包括添加材料以补充熔化物的步骤,该材料具有大约等于最终晶圆中的期望浓度的掺杂剂浓度。

[0289] 已描述了在此公开的发明,所主张的权利要求见权利要求书。

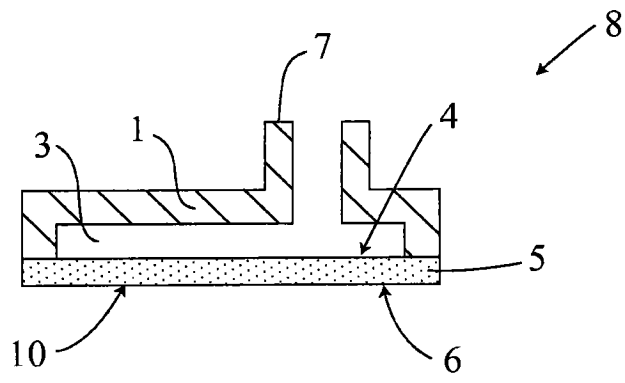


图1

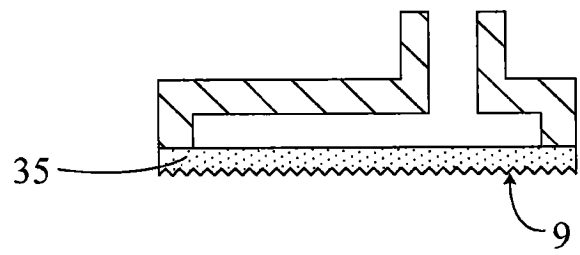


图2

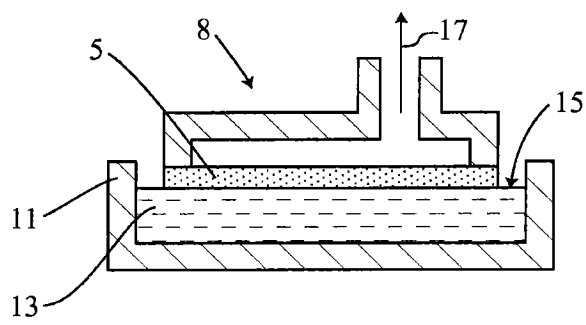


图3A

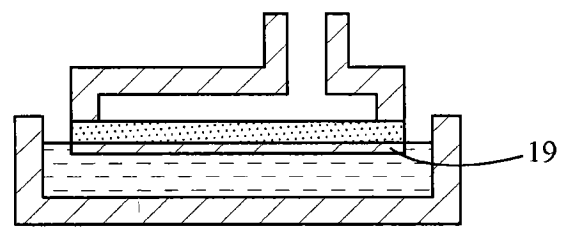


图3B

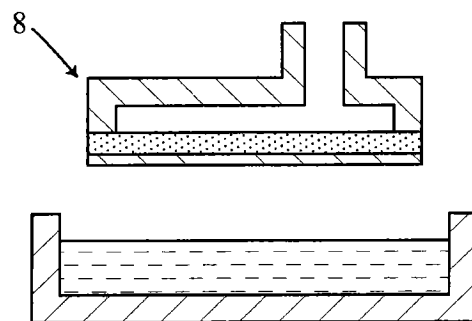


图3C

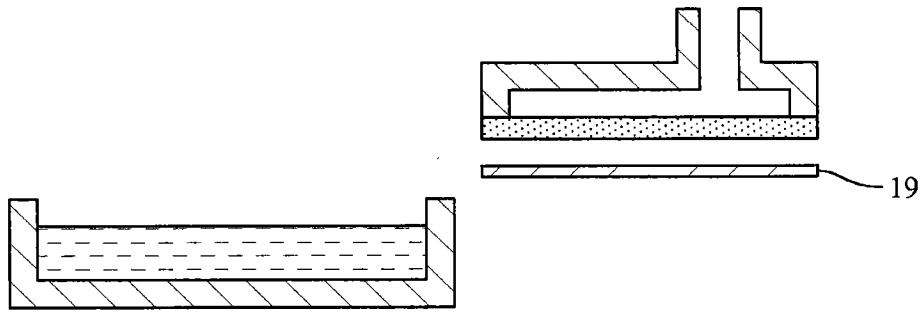


图3D

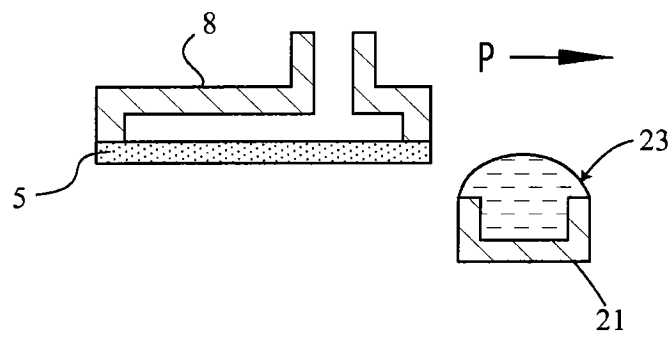


图4A

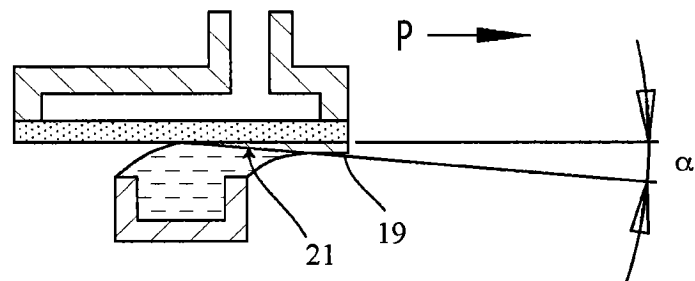


图4B

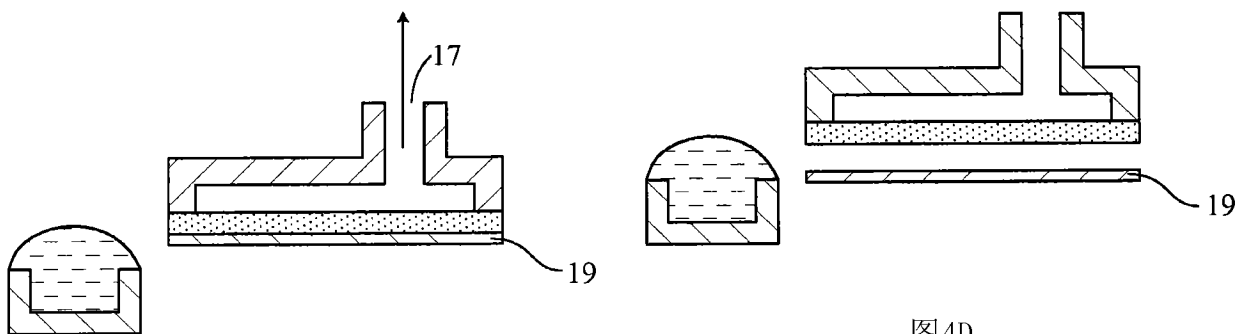


图4C

图4D

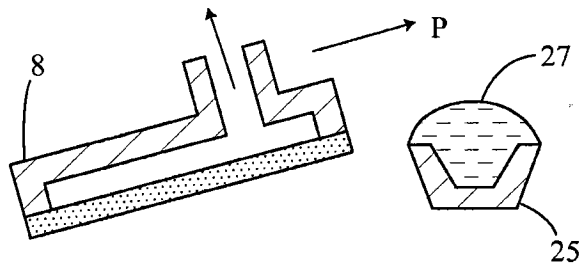


图5A

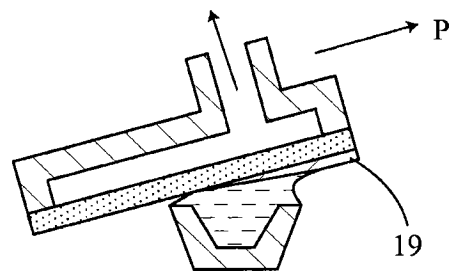


图5B

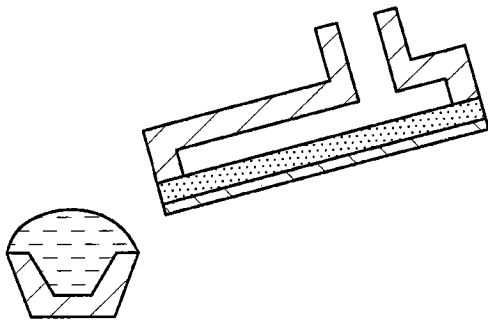


图5C

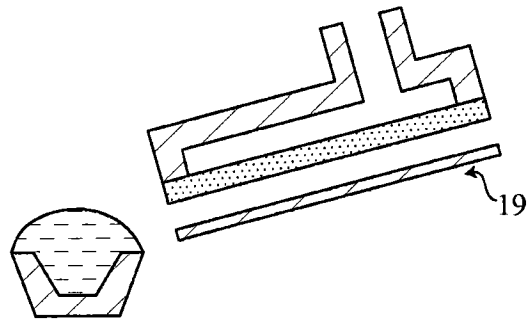


图5D

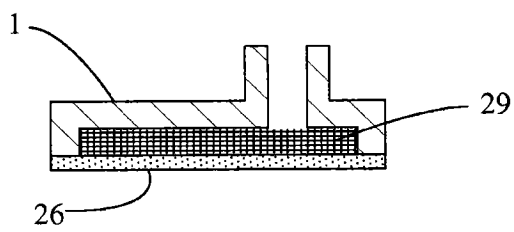


图6

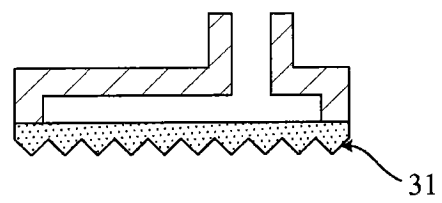


图7A

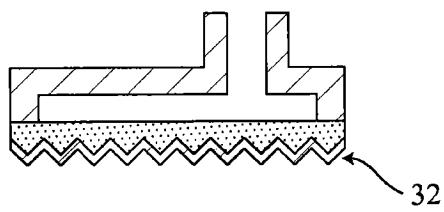


图7B

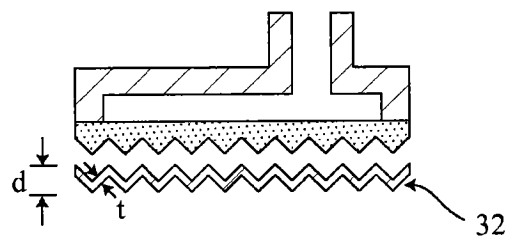


图7C

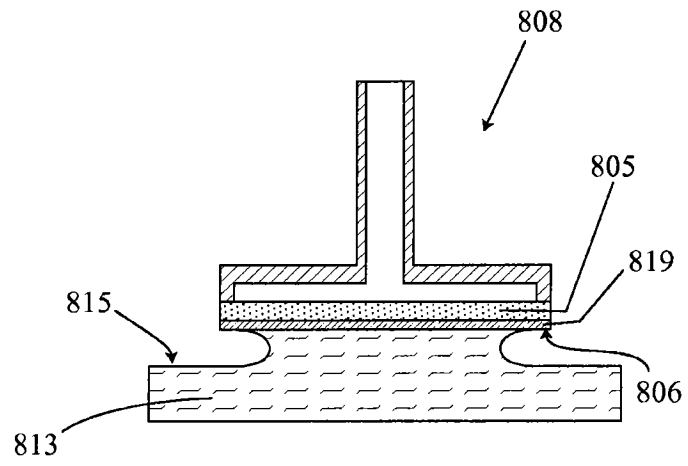


图8A

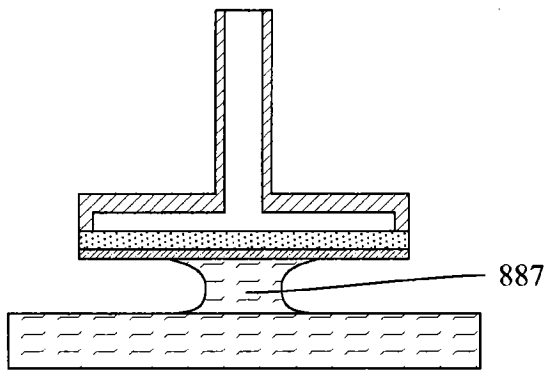


图8B

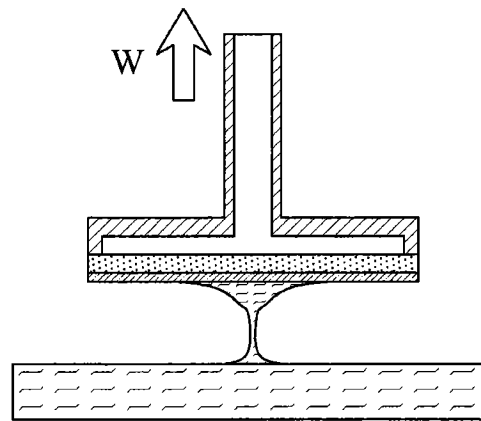


图8C

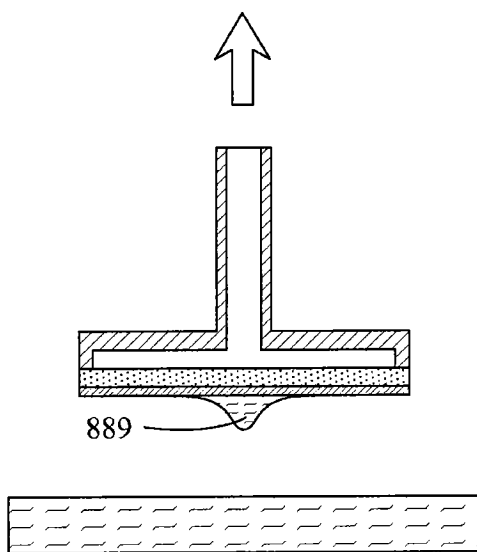


图8D

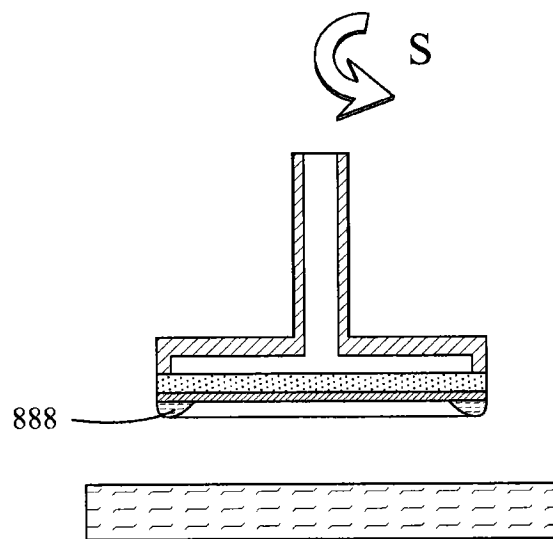


图8E

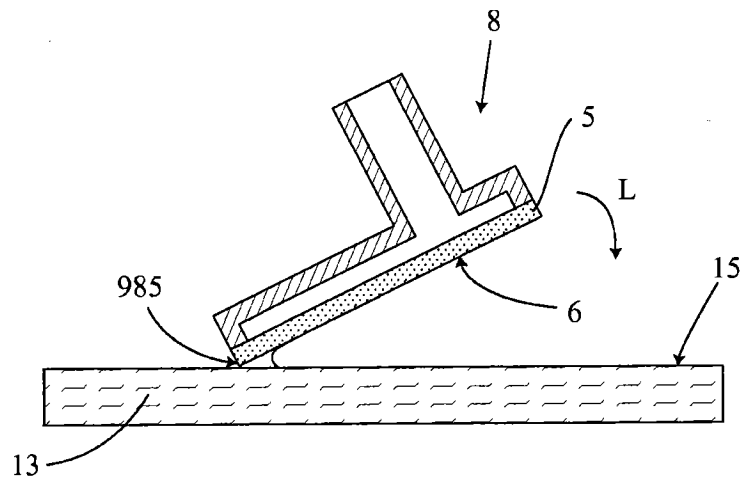


图9A

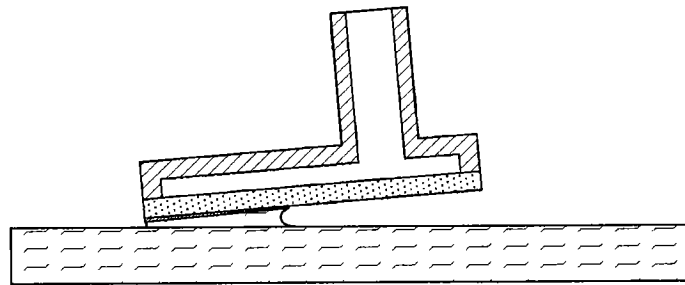


图9B

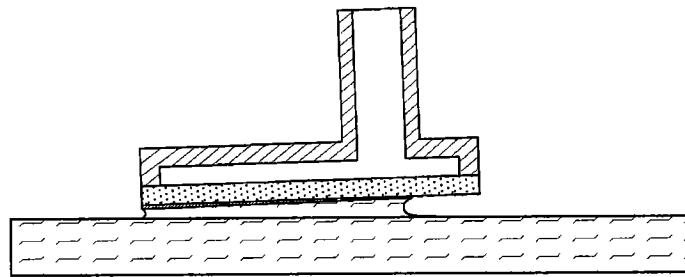


图9C

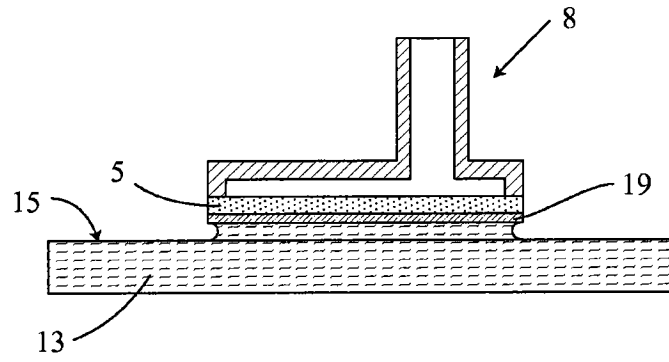


图10A

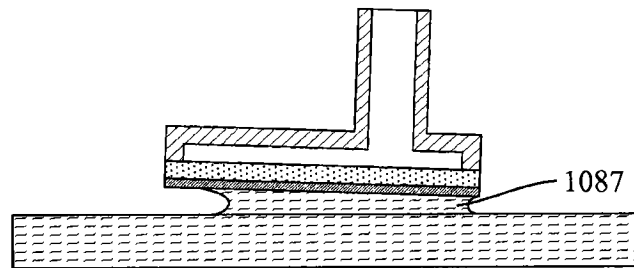


图10B

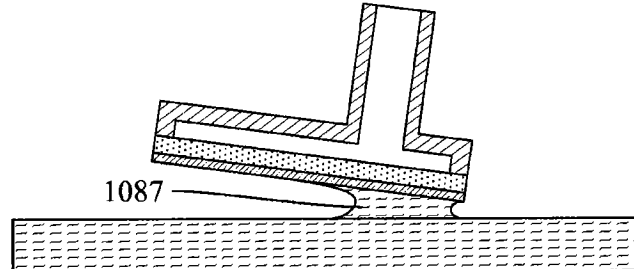


图10C

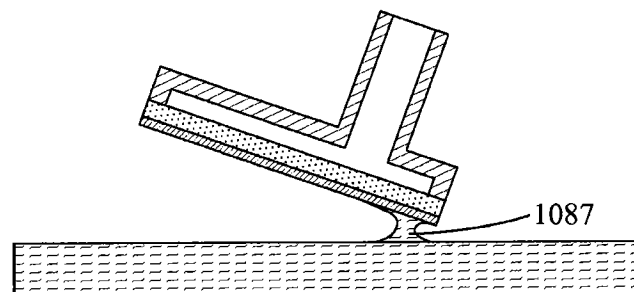


图10D

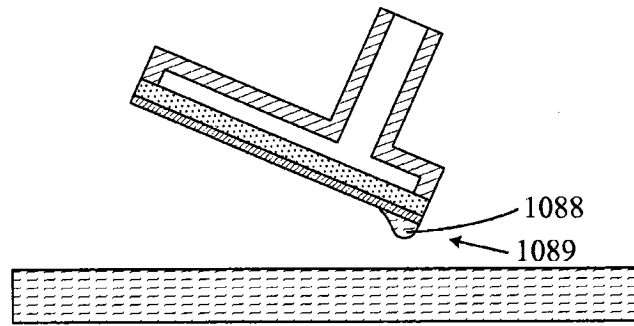


图10E

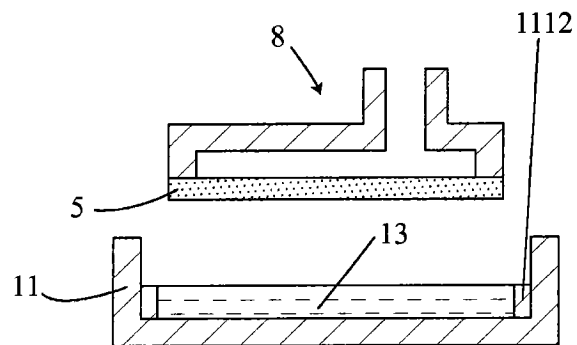


图11

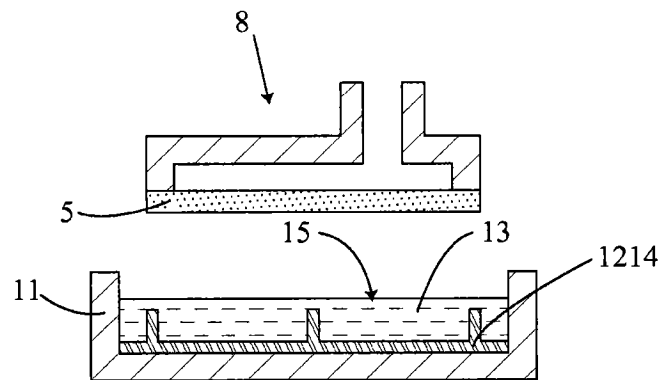


图12

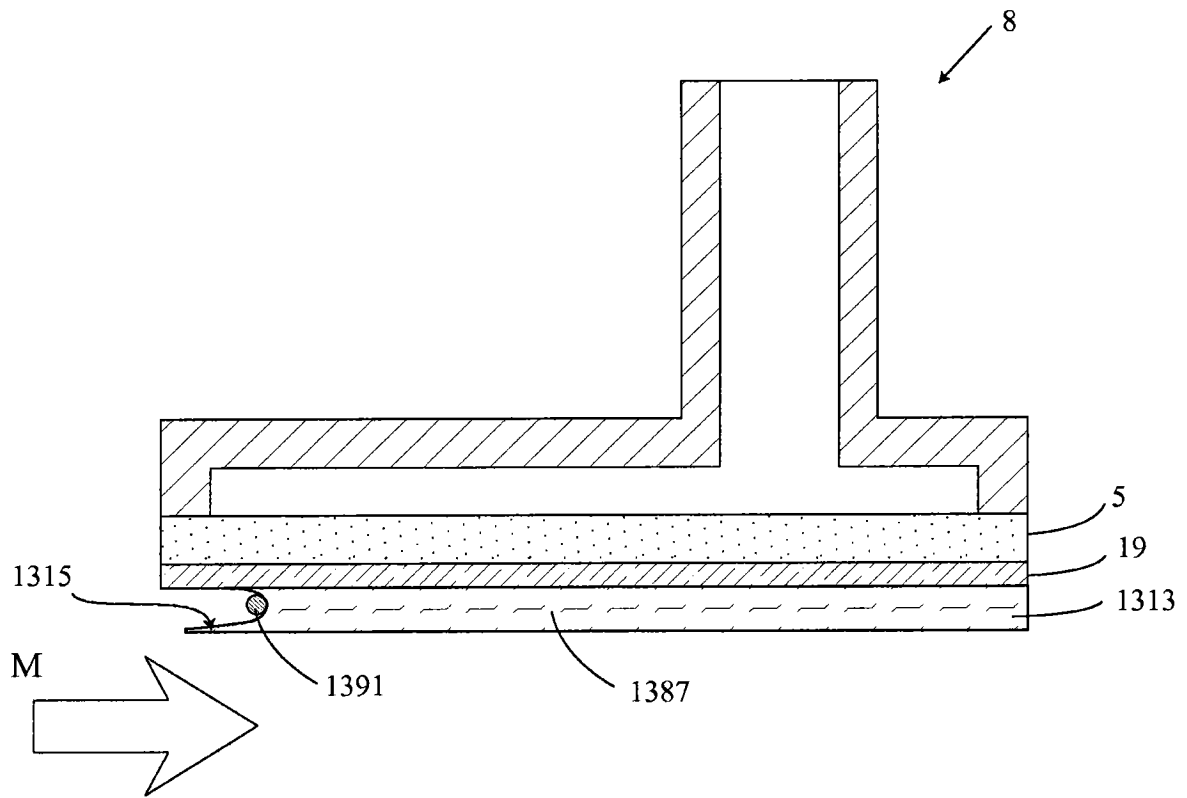


图13A

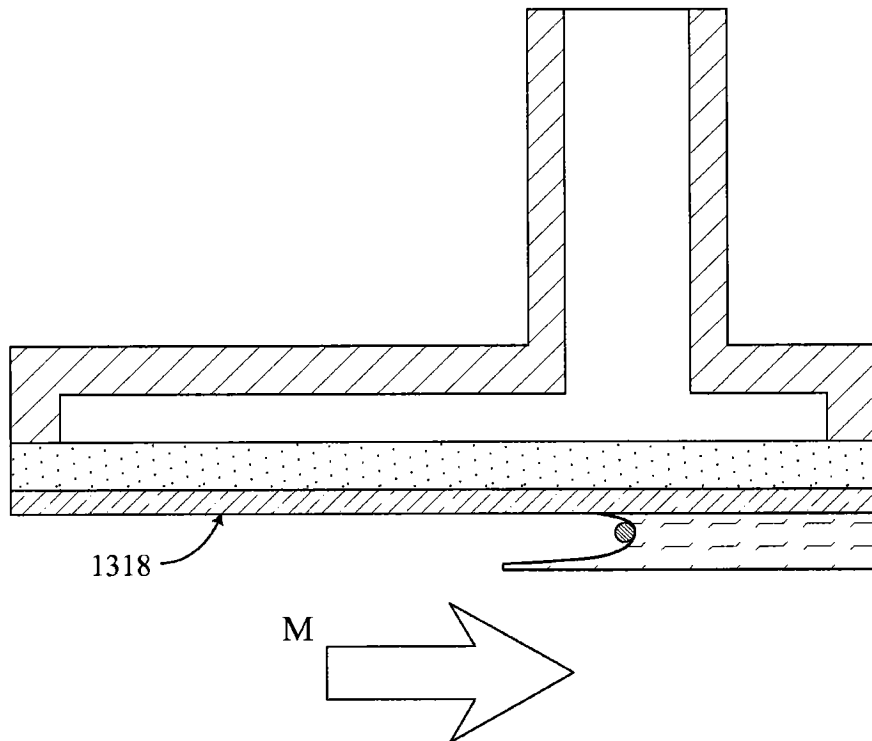


图13B

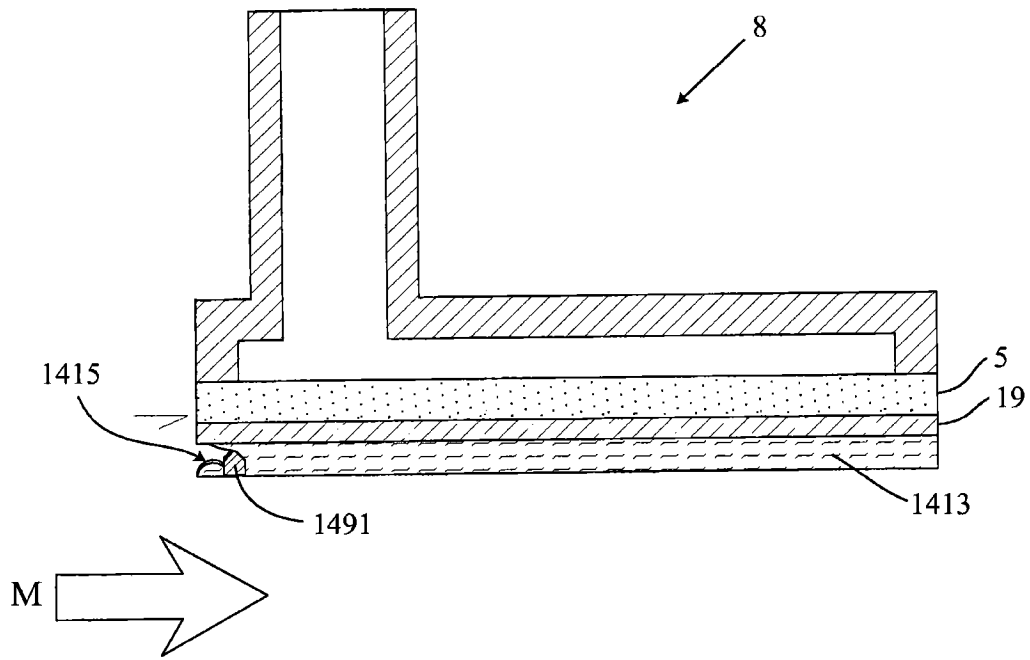


图14A

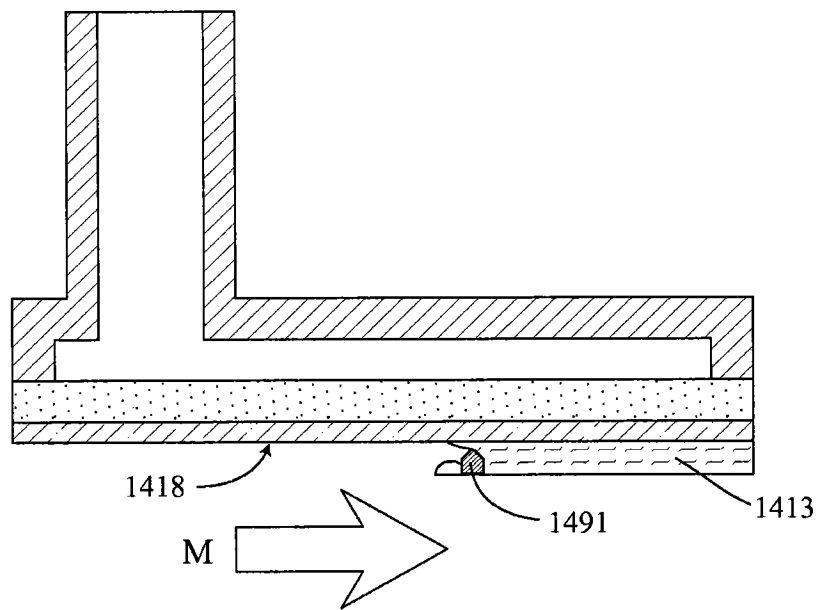


图14B

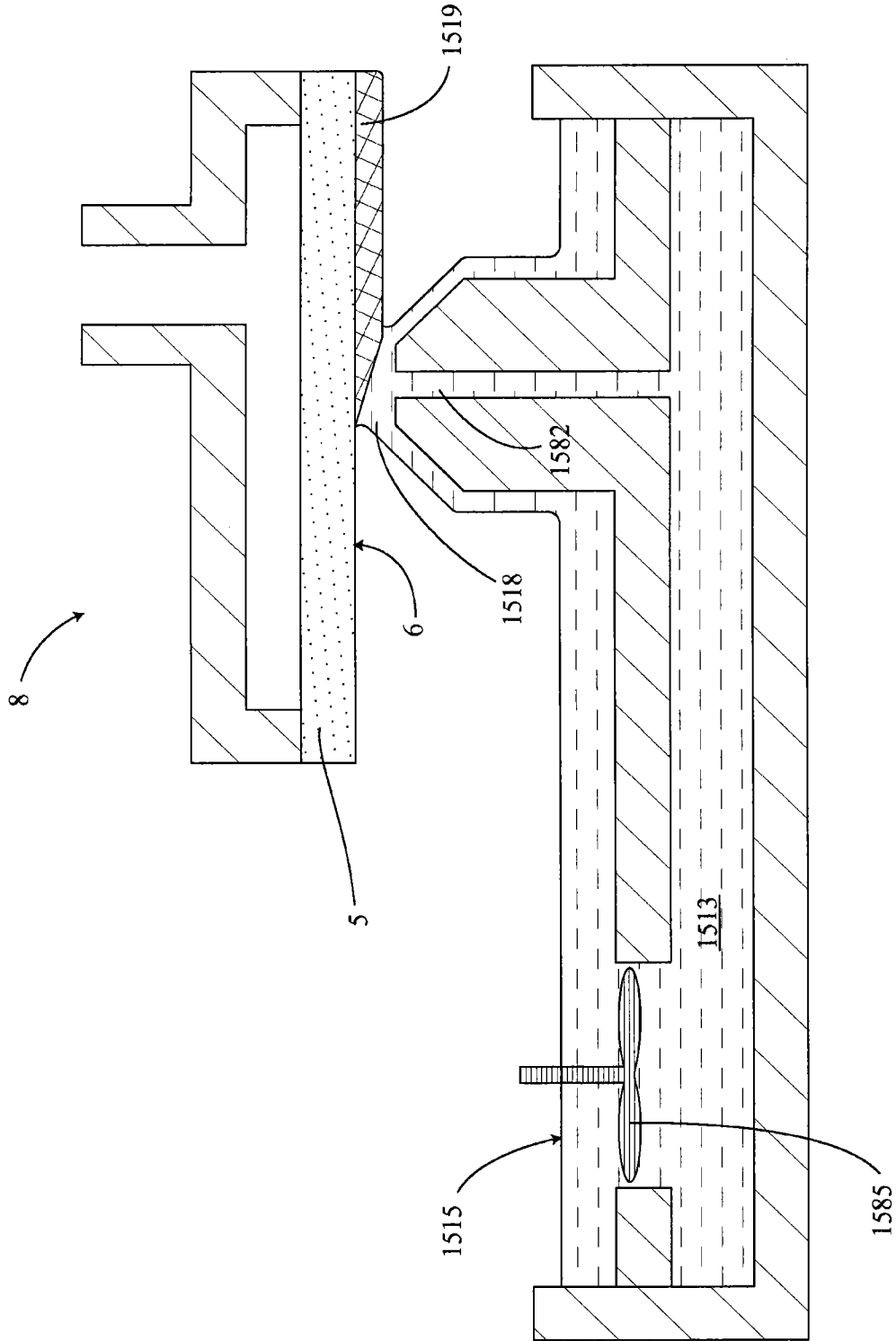


图15

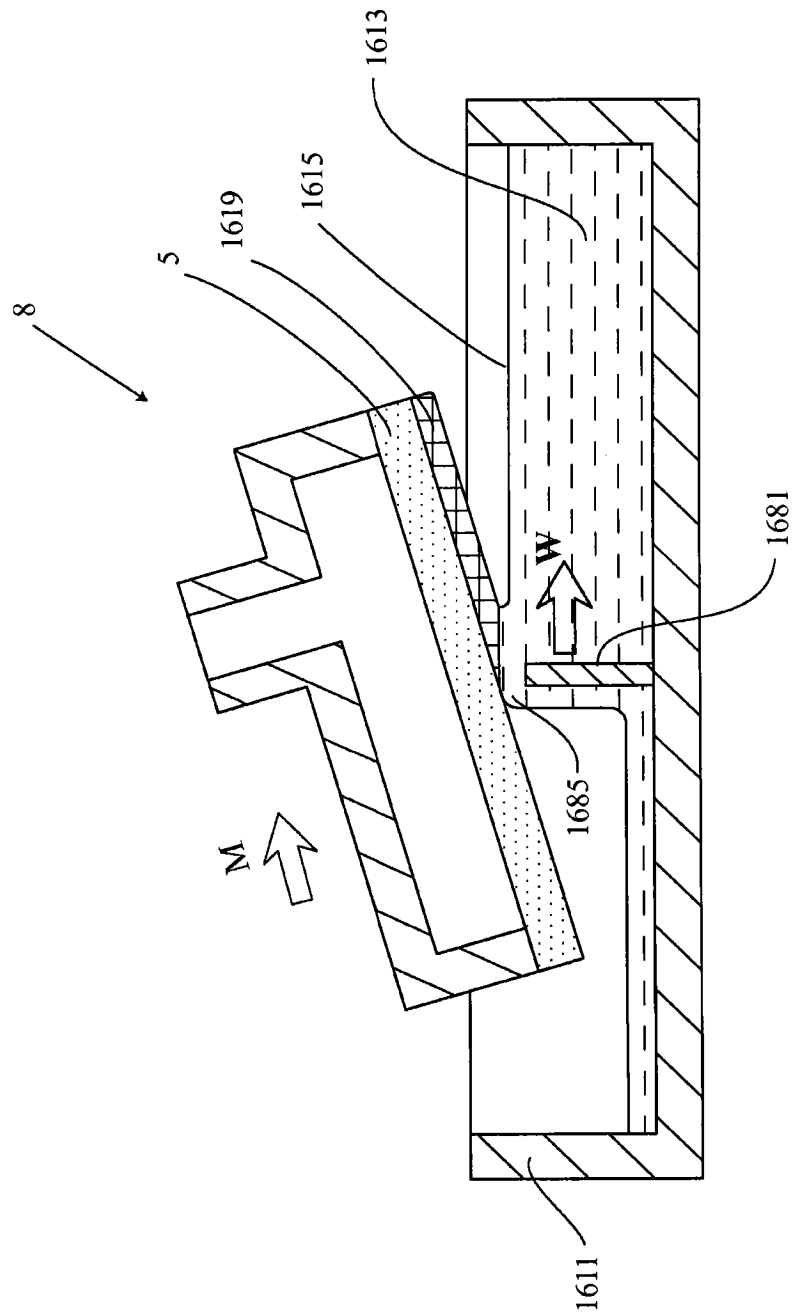


图16

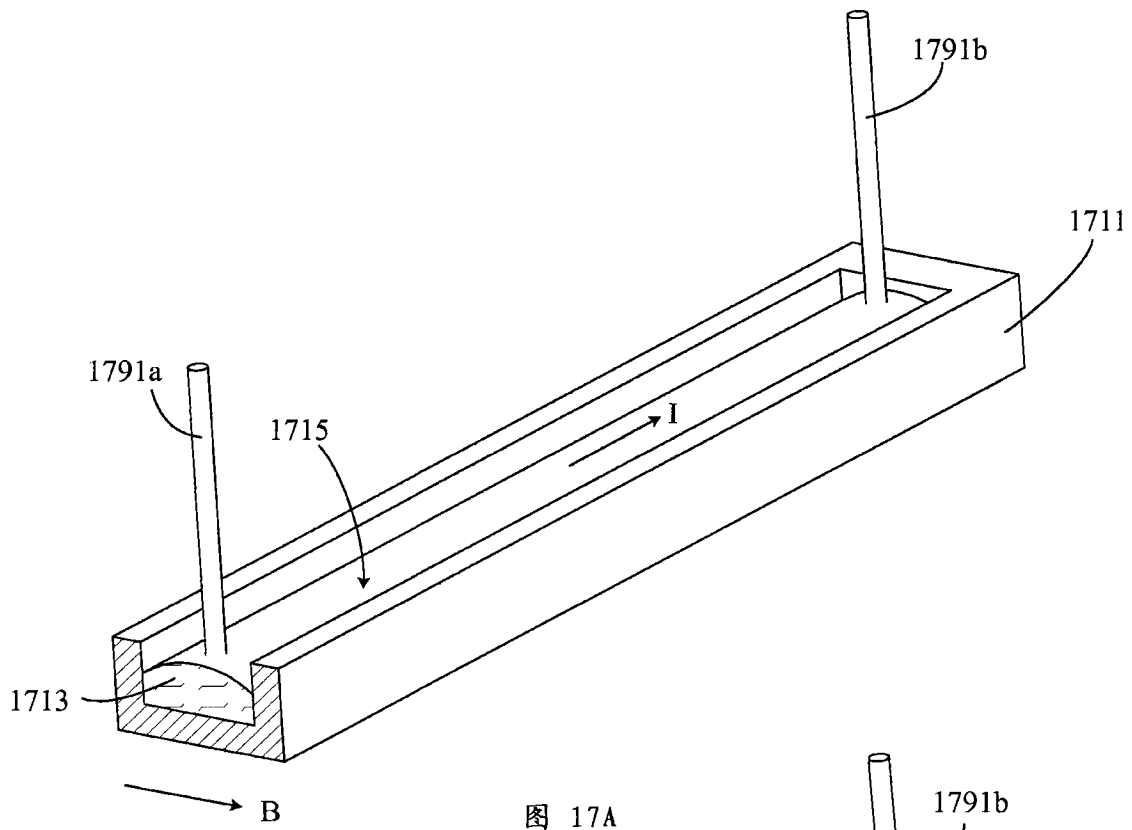


图 17A

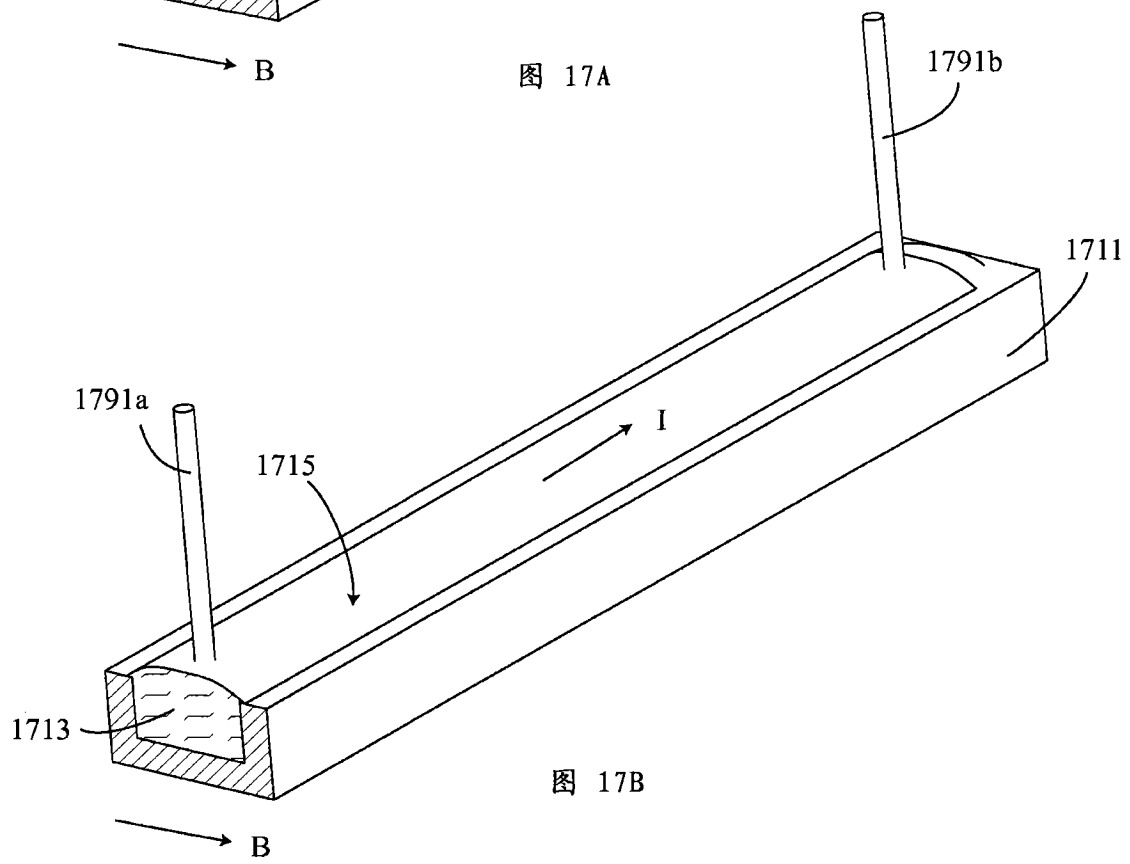


图 17B

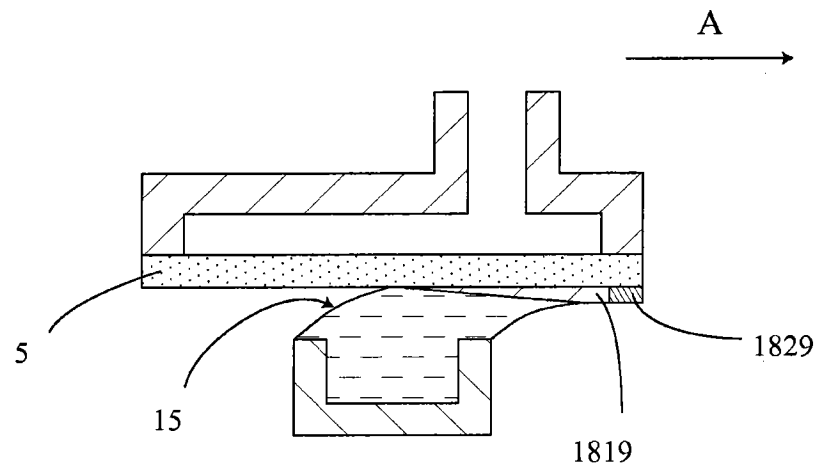


图18

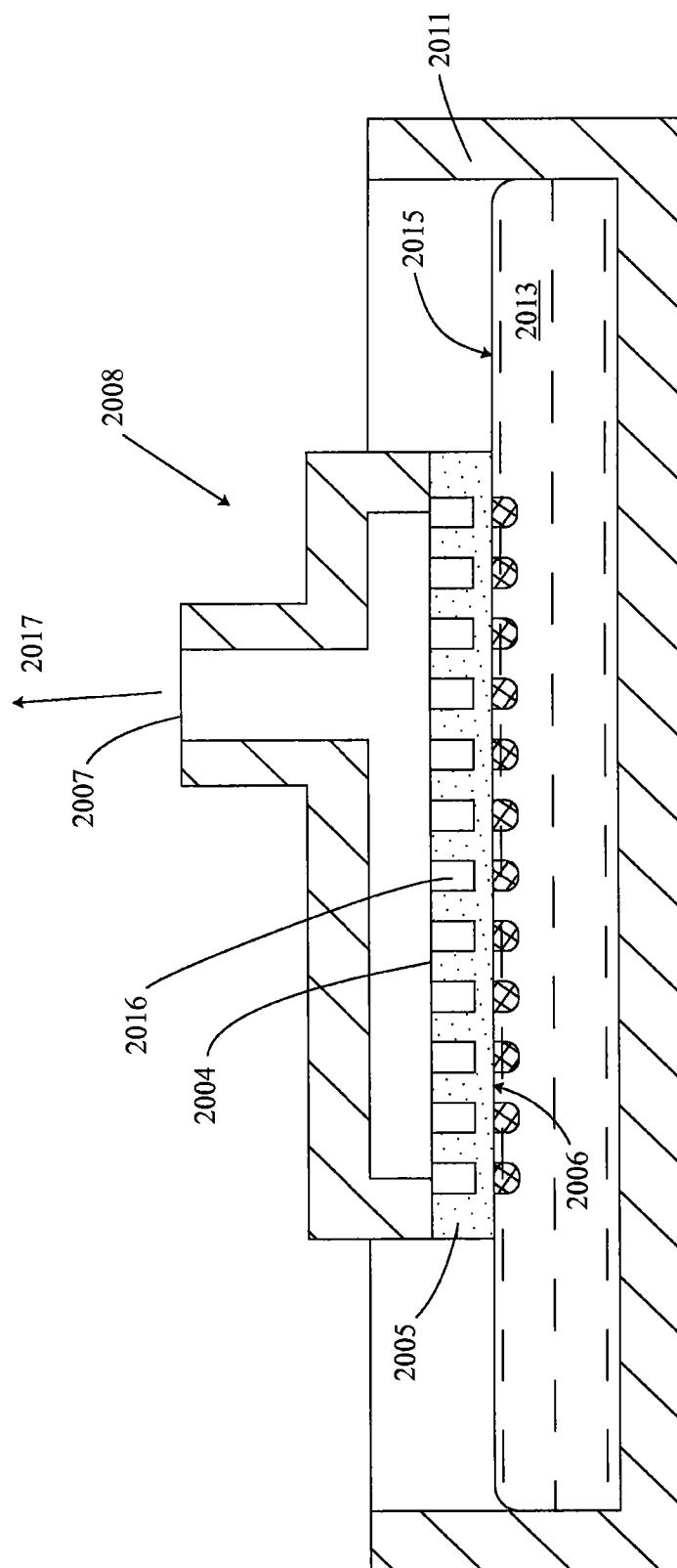


图20

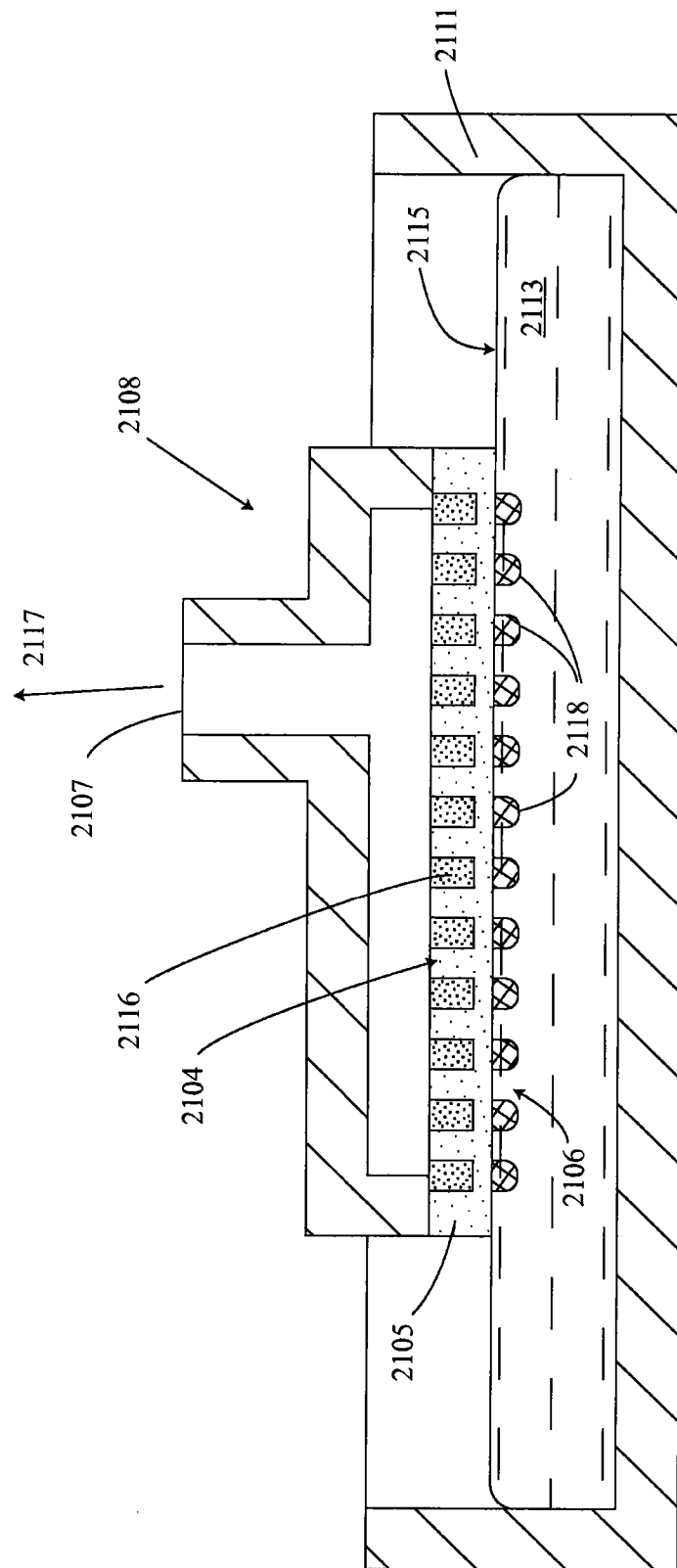


图21

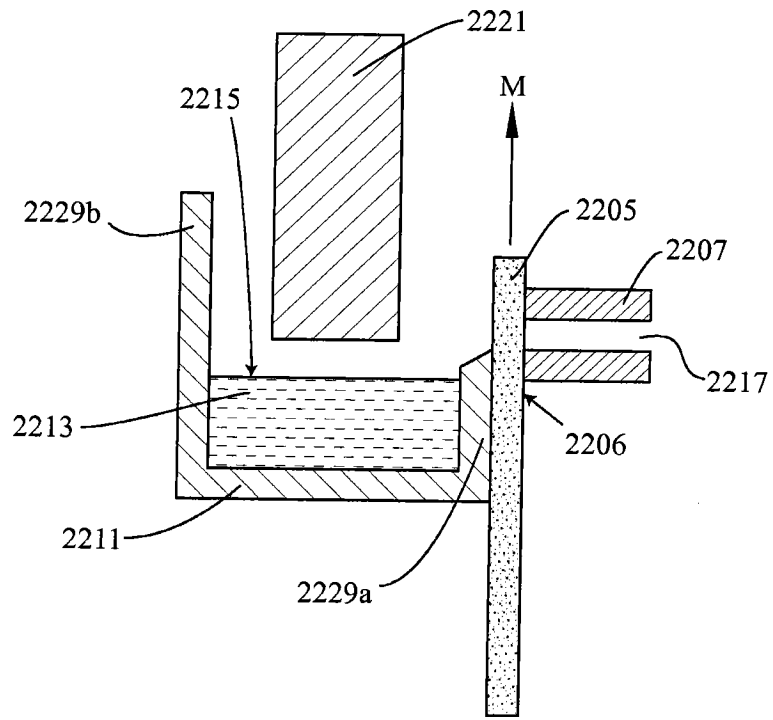


图22A

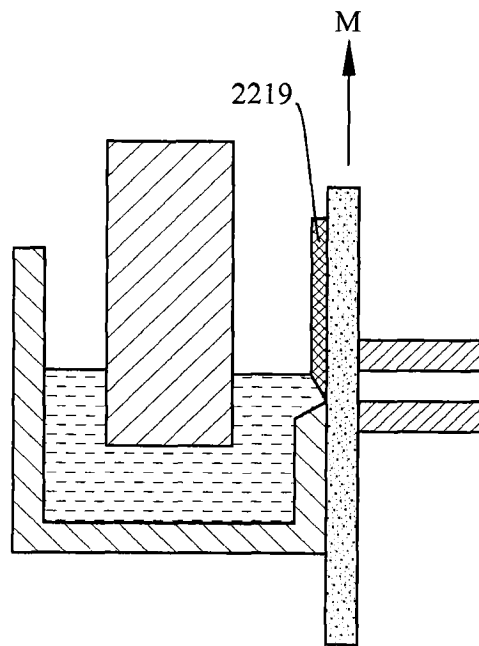


图22B

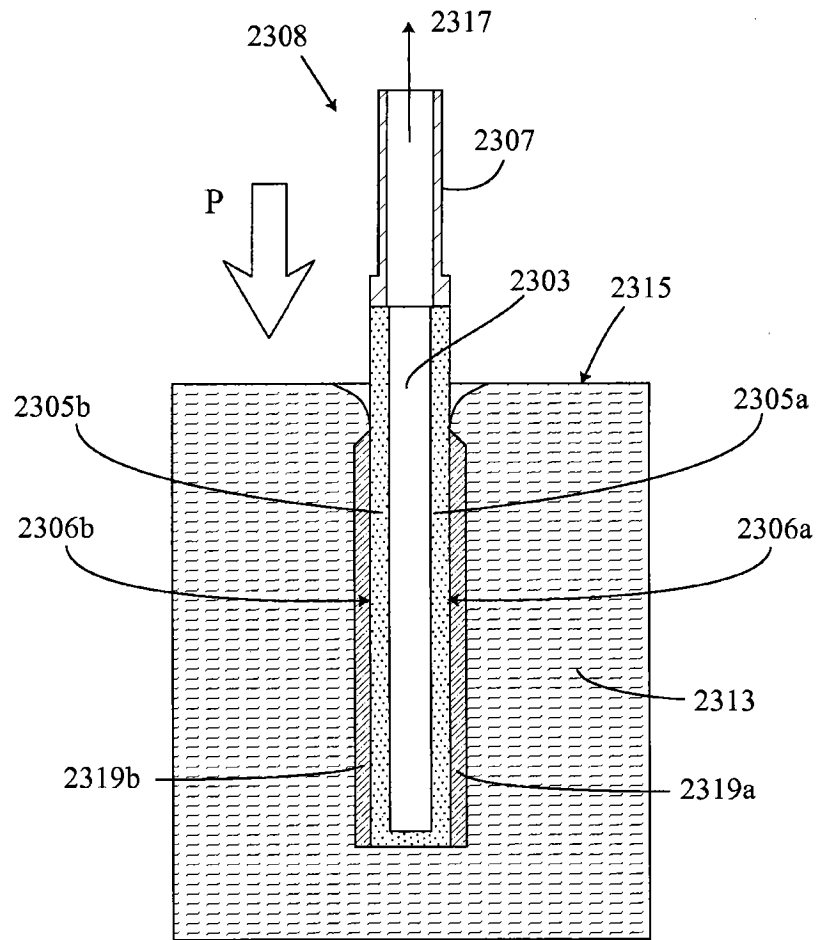


图23A

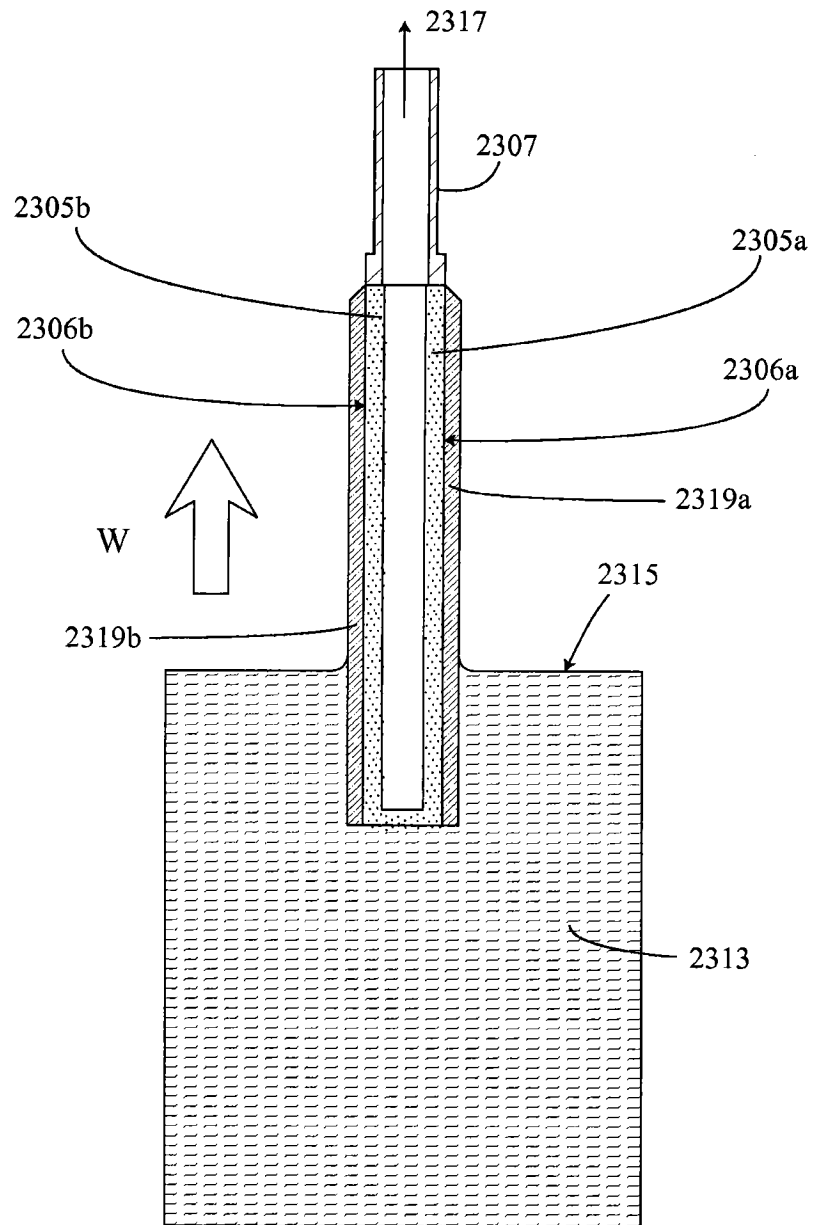


图23B

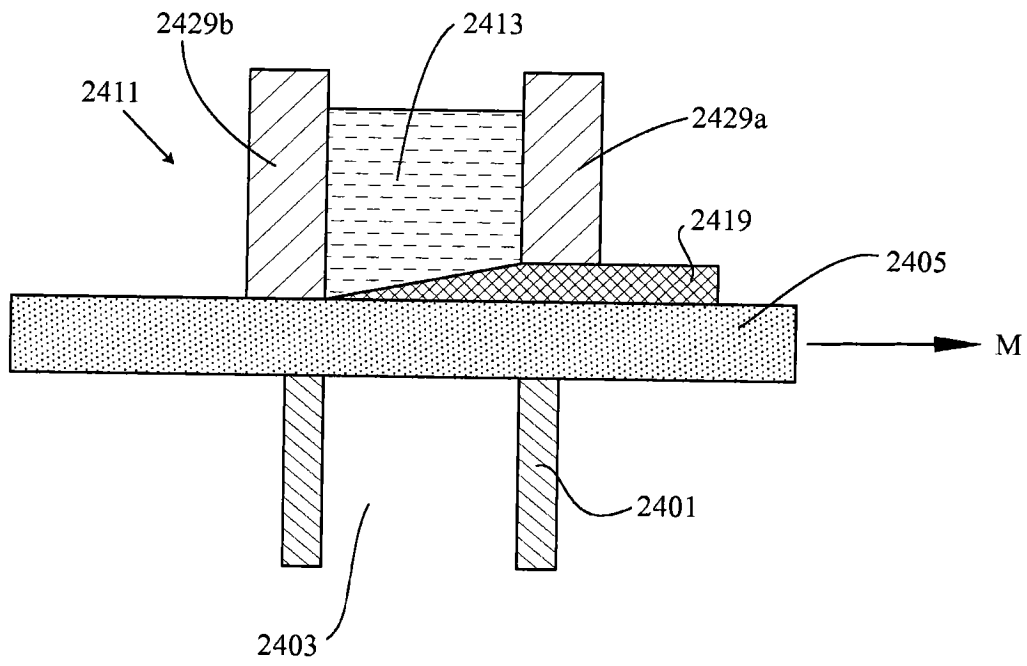


图24

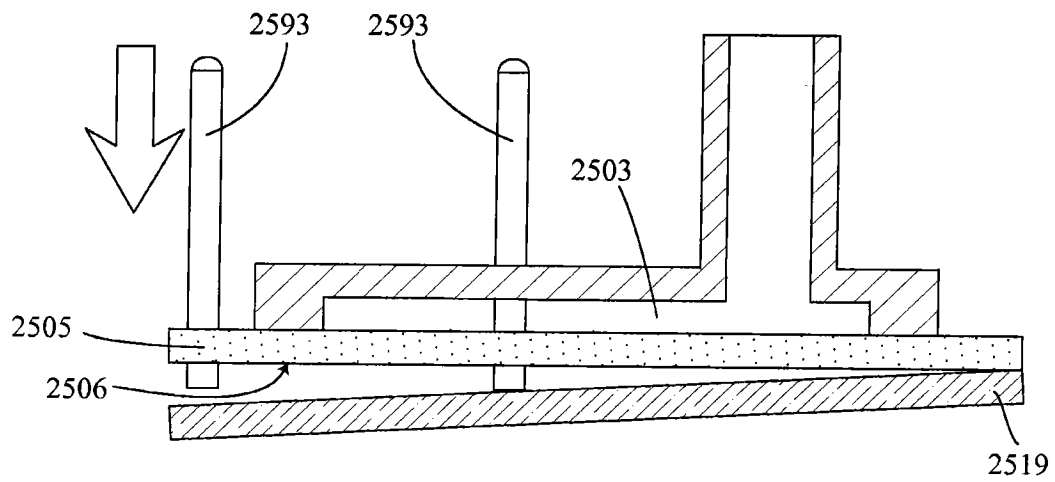


图25

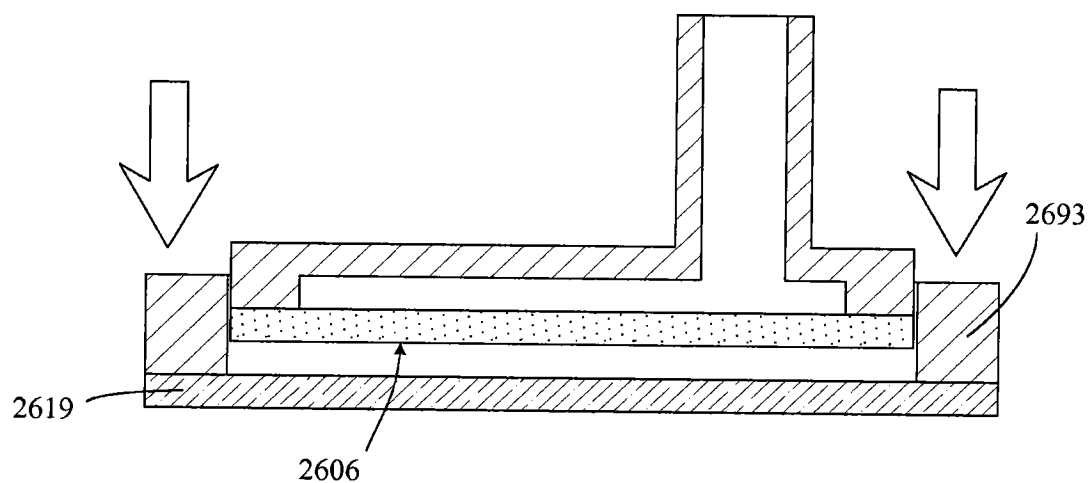


图26

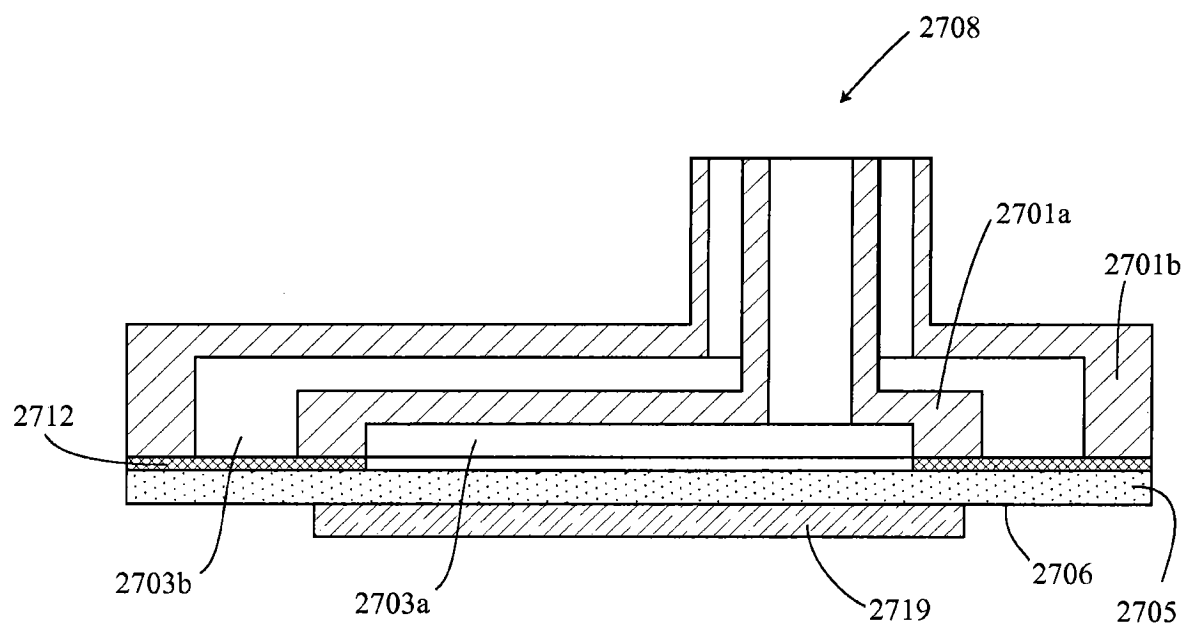


图27

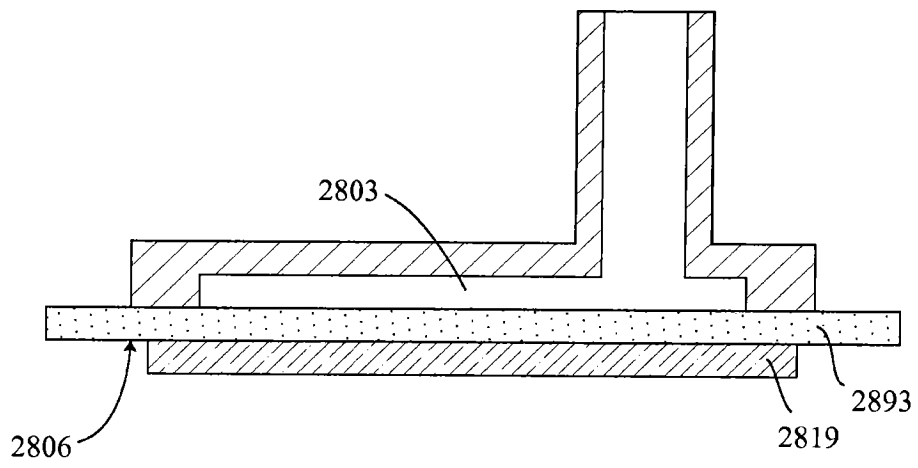


图28

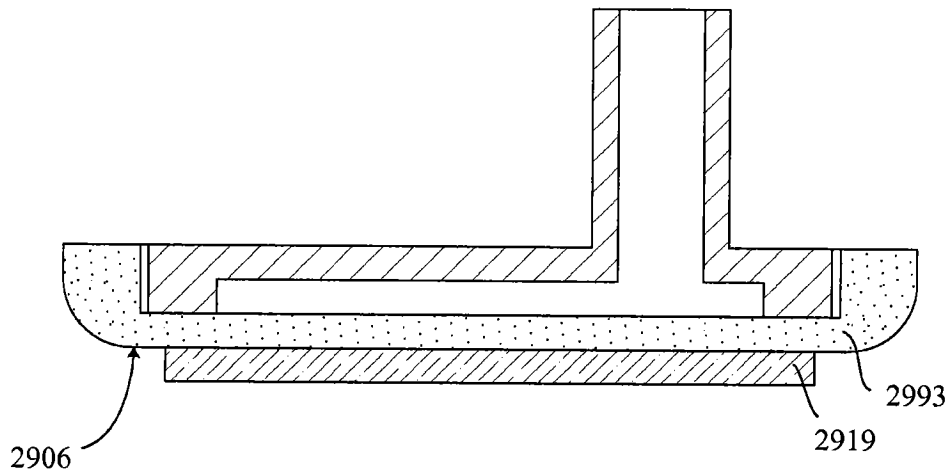


图29

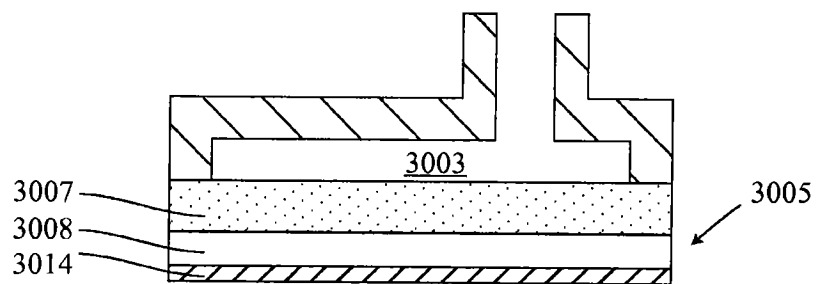


图30

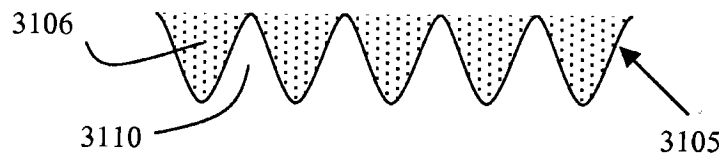


图31A

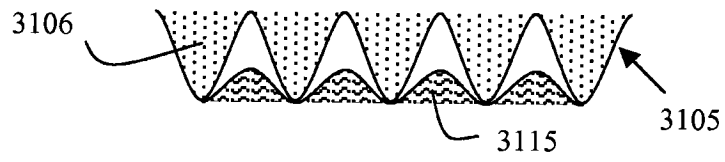


图31B

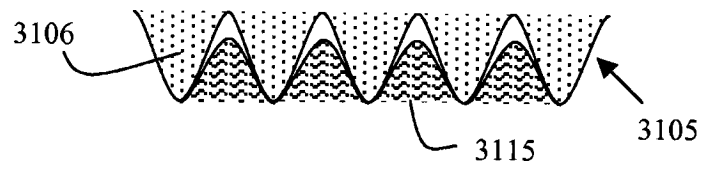


图31C

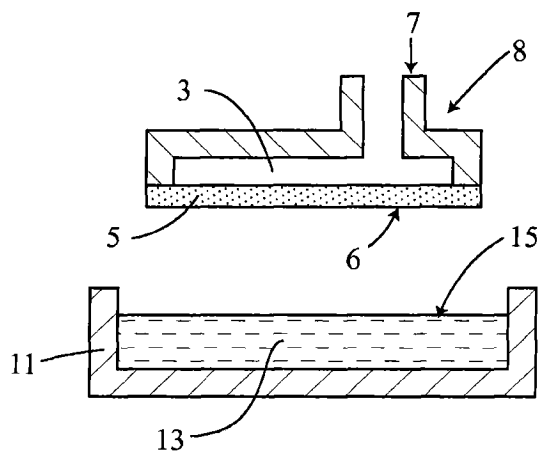


图32A

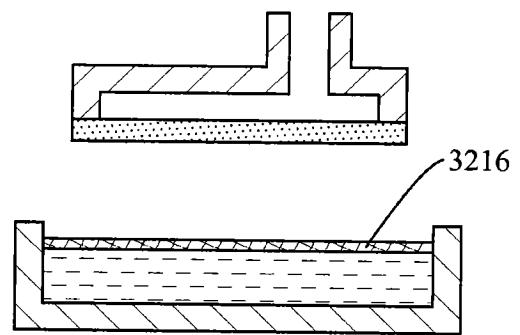


图32B

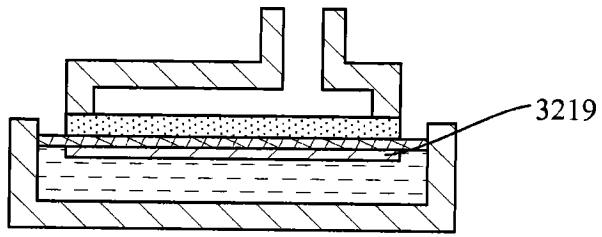


图32C

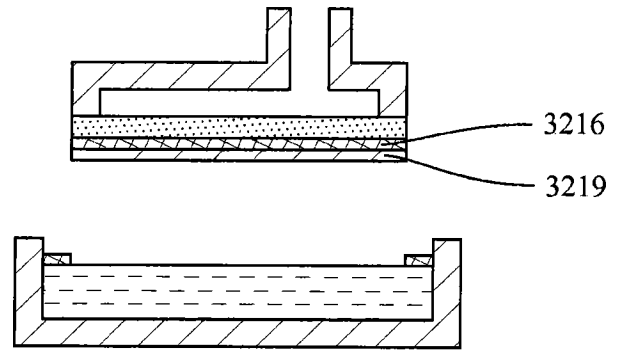


图32D

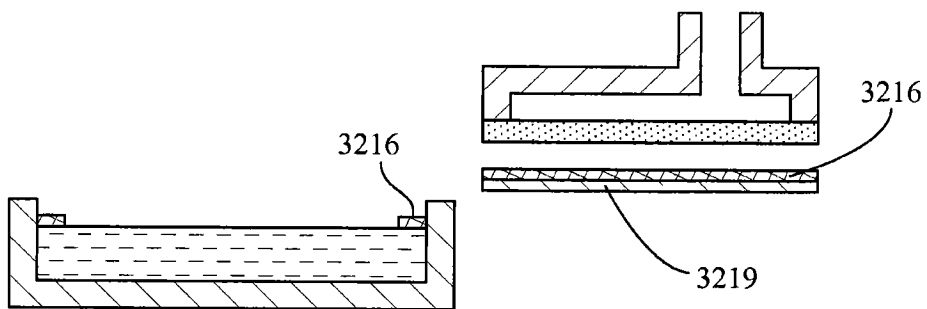


图32E

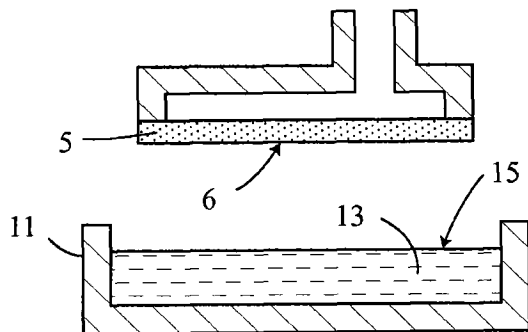


图33A

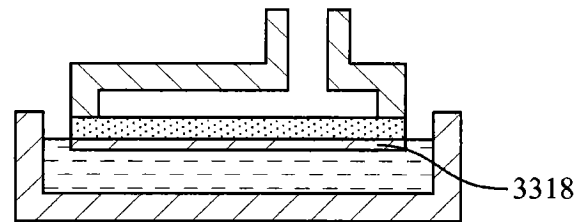


图33B

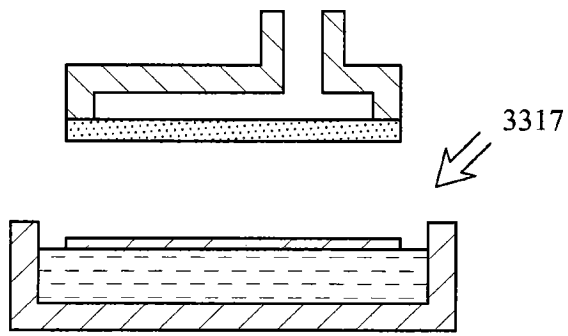


图33C

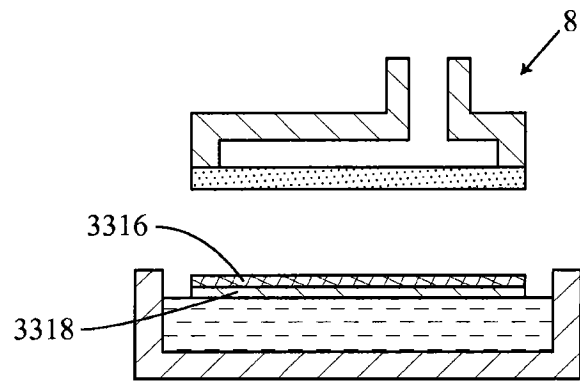


图33D

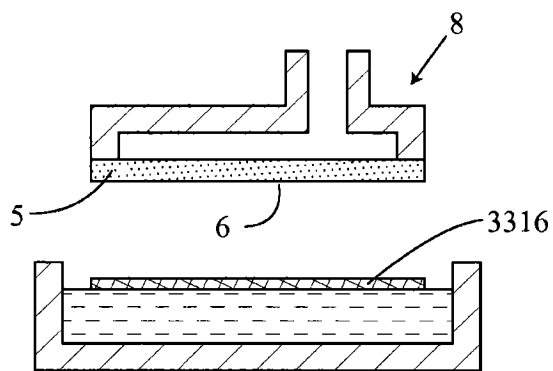


图33E

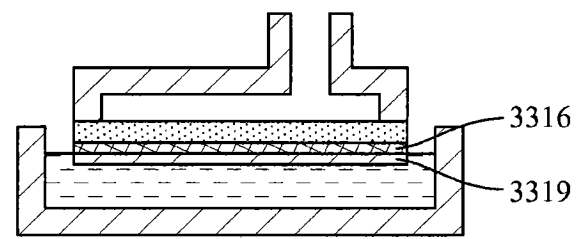


图33F

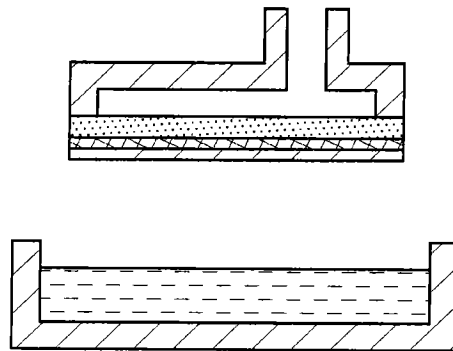


图33G

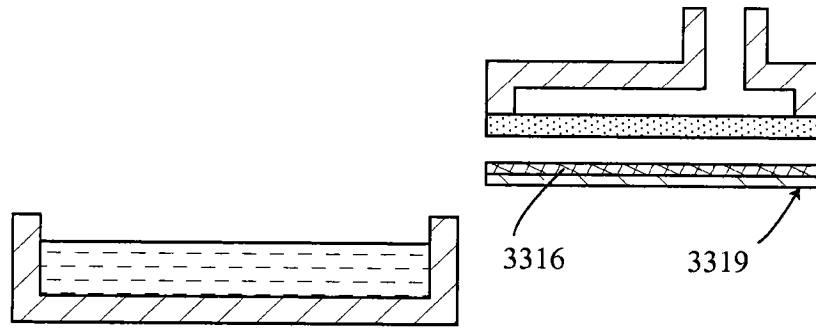


图33H

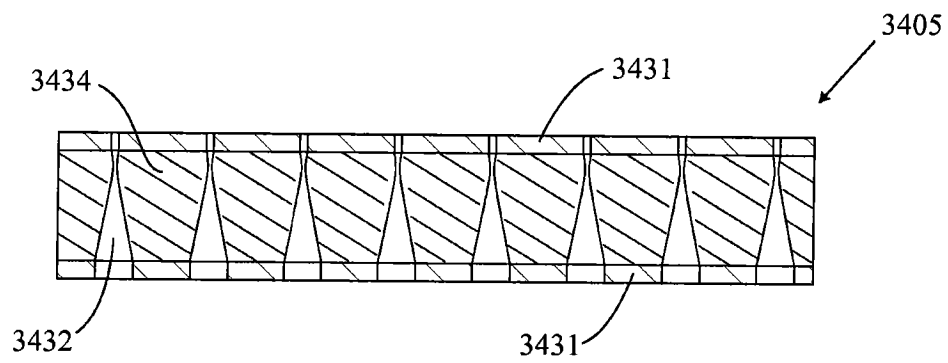


图34

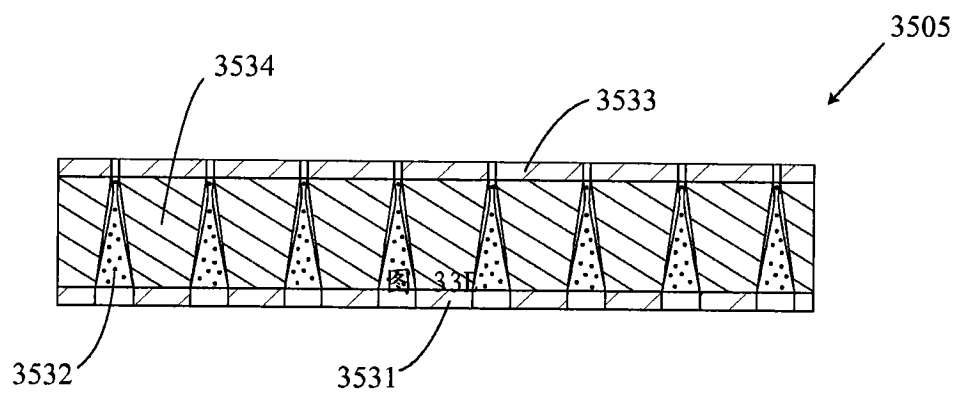


图35

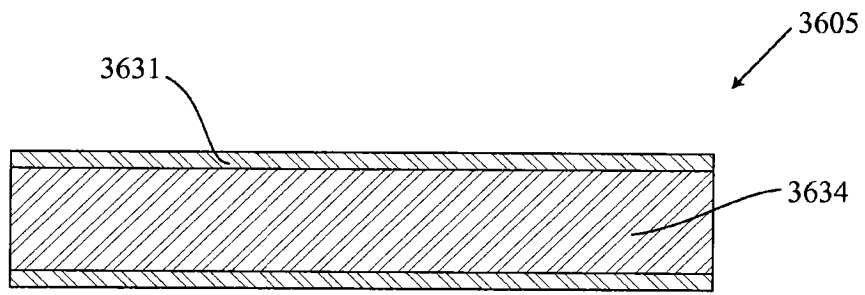


图36

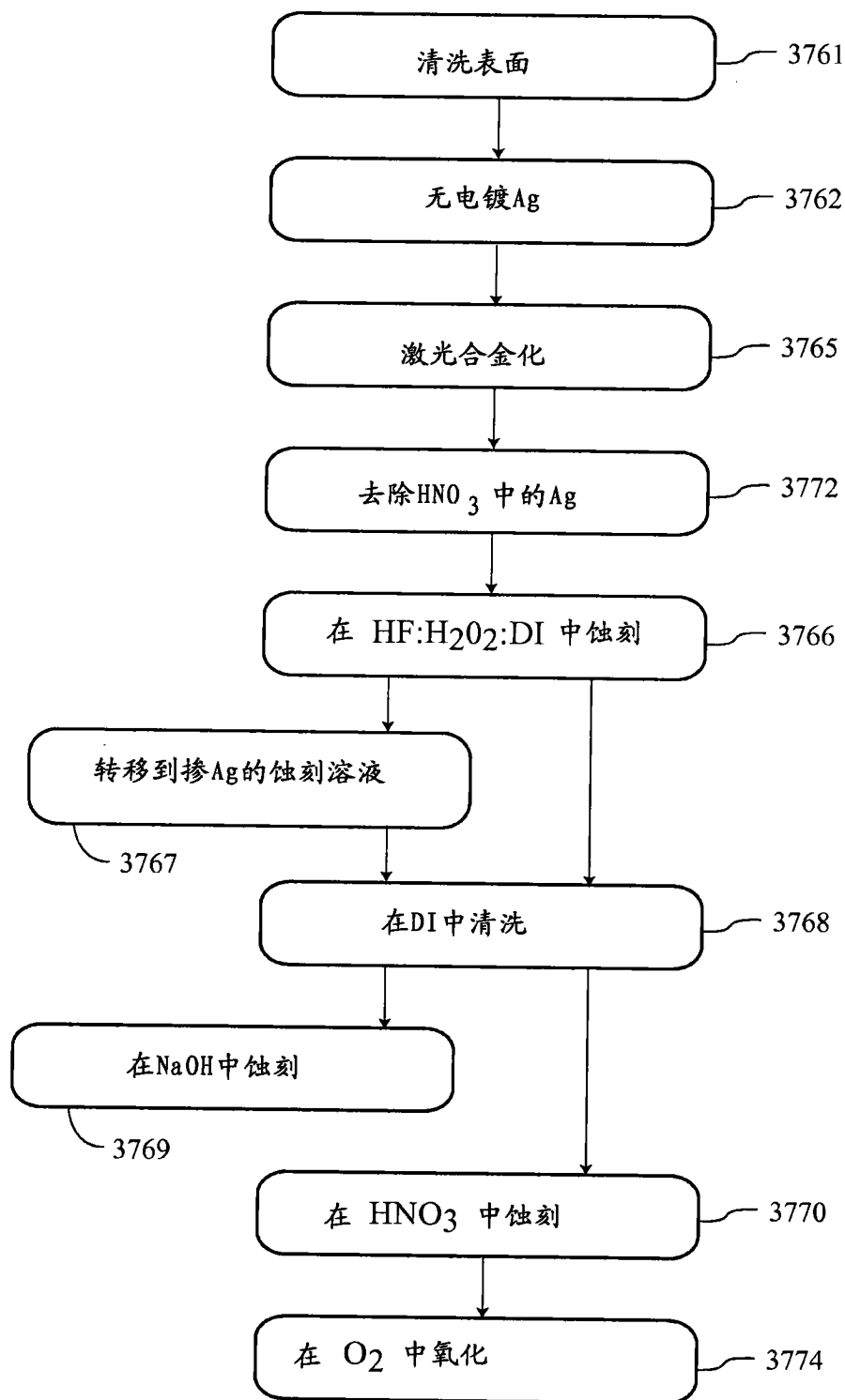


图37

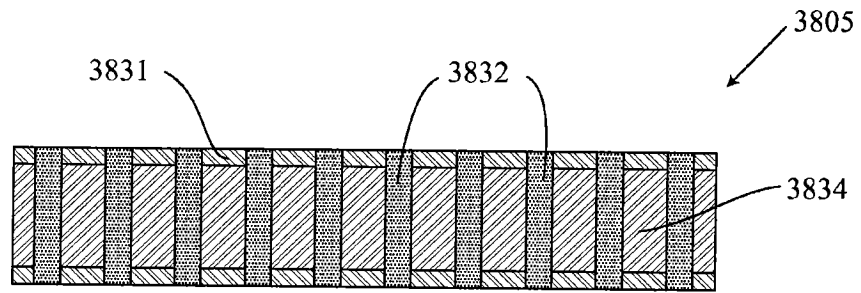


图38