



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	445617	10	AI
	21				
	22	FECHA DE PRESENTACION	27 FEB. 1976		

P.- 61.022

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 25 08 803.3		28.2.75		Rep.Fed.AL.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			B01J		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CRISTALES DE SILICIO EN FORMA DE PLACAS"

71	SOLICITANTE (S)
	WACKER-CHEMITRONIC Gesellschaft für Elektronik-Grundstoffe mbH

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	Johannes-Hess-Strasse 24, 8263 Burghausen, República Federal Alemana

72	INVENTOR (ES)
	Bernhard Authier

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

BAD ORIGINAL

El invento concierne a cristales de silicio en forma de placas, de nuevo tipo, y a su preparación por colada de una masa fundida de silicio dentro de un molde apropiado, y subsiguientemente dejando solidificar en un gradiente de temperaturas.

5

Al hacerse cada vez más escasos y caros los portadores de energía fósiles, corresponde creciente importancia a la generación de energía por transformación directa de energía solar en energía eléctrica mediante pilas solares. Mientras que este tipo de generación de energía es hoy día ya la forma predominante en el sector de la técnica de los satélites, hasta ahora están establecidos estrechos límites a la utilización terrestre por razón del elevado precio de tales pilas solares. En este caso son de máximo interés las pilas de silicio, en las cuales aproximadamente un tercio de los costos son debidos solamente al silicio empleado. Una intensa reducción, por un lado, de los costos para el material semiconductor y, por otro lado, también de los costos que son debidos a la transformación ulterior para formar la pila solar, es no obstante condición previa para obtener una posibilidad de utilización comercial racional de la energía solar.

10

15

20

25

Los requisitos que se establecen hasta ahora para el silicio empleado en pilas solares son extraor-

dinariamente elevados. Por un lado, el silicio debe ser monocristalino y lo más perfecto que sea posible, es decir debe estar libre de defectos puntiformes, dislocaciones, formación de maclas, defectos de apilamiento, "torbellinos" o impurezas químicas. El grado de rendimiento de las pilas solares fabricadas a partir de tal material oscila entre 10 y 12%, frente al 22% que es teóricamente posible. Dado que los discos de silicio deben ser cortados usualmente con sierras de diamante a partir de barras monocristalinas con la cualificación anterior, se pierde casi la mitad de estas barras como desechos de corte. Con el fin de ahorrar estas pérdidas, se pretende en el momento actual emplear como material de base bandas de silicio monocristalinas, tal como se obtienen de acuerdo con el procedimiento EDGF ("edge defines film fed growth" = crecimiento por alimentación de película definido por los bordes") de la firma Tyco, esperándose de dichas pilas solares un grado de rendimiento de aproximadamente 10%. Desde el punto de vista de los costos sería especialmente interesante el silicio policristalino. No obstante, las pilas solares a base de silicio policristalino sólo podrían ser producidas hasta ahora con un grado de rendimiento de 1% - carente de interés desde el punto de vista económico - (véase Electronics, 4 de Abril de

1.974, página 109).

5 Por lo tanto, el invento se estableció la misión de producir cristales de silicio baratos con "hábito" o aspecto físico en lo posible en forma de placa, que sean apropiados como material de base para la fabricación de pilas solares.

10 Se ha encontrado ahora un procedimiento para la preparación de cristales de silicio en forma de placas con una determinada orientación de los cristales por colada de una masa fundida de silicio dentro de un molde apropiado y subsiguientemente dejando solidificar en un gradiente de temperaturas, el cual procedimiento está caracterizado porque, después de haber colado la masa fundida de silicio dentro de un molde
15 de colada de configuración adecuada, de las dos superficies de delimitación de mayor tamaño, opuestas entre sí, de la masa fundida al menos una está en contacto con la superficie del molde de colada, teniendo una superficie de contacto con la masa fundida una temperatura de como máximo 1.200°C, mientras que la superficie de delimitación opuesta de la masa fundida está sometida a una temperatura más elevada por lo menos en un
20 valor de 200 a 1.000°C, pero por debajo del punto de fusión del silicio o, en el caso de contacto con otra superficie del molde de colada, por debajo de como má
25

ximo 1.200°C.

5 El silicio empleado en el procedimiento de acuerdo con el invento es fundido en un crisol consistente, por ejemplo, en cuarzo, bajo vacío o bajo gas inerte, y es colado en el molde apropiado para la producción de cuerpos en forma de placas, debiendo ser ventajosamente de 1450 a 1600°C la temperatura de la masa fundida de silicio, al efectuar la colada.

10 Como moldes de colada entran en consideración en principio moldes abiertos y moldes cerrados. En la forma de realización preferida del procedimiento, el silicio en estado de masa fundida es colado dentro de una lingotera en forma de caldero o cuchara de colada abierta por arriba, cuya superficie de fondo es
15 tá en contacto con una de las dos superficies de delimitación de mayor tamaño de la masa fundida incorporada por colada y de modo apropiado, por ejemplo con ayuda de una placa metálica recorrida por un líquido de refrigeración, es mantenida a una temperatura de como
20 máximo 1.200°C, pero preferiblemente entre 600 y 1.000°C, mientras que sobre la superficie libre de la masa fundida se hace actuar por ejemplo mediante calor de radiación, por ejemplo por aproximación de una placa de grafito adecuadamente calentada, una temperatura que
25 se encuentra por lo menos 200 a 1.000°C, preferiblemen

te 200 a 800°C, por encima de la temperatura de la superficie de fondo refrigerada del molde de colada, pero que está por debajo del punto de fusión del silicio. Si el calor de radiación es generado por una placa de grafito adecuadamente calentada, se ha mostrado como favorable calentar la placa de grafito, que se encuentra ventajosamente muy próxima por encima de la superficie libre de la masa fundida, a temperaturas de aproximadamente 1.400 a 1.550°C.

Con el fin de evitar un humedecimiento o mojado, se aconseja además de ello mantener a una temperatura por debajo de 1.200°C las superficies laterales que delimitan con la superficie de contacto del molde de colada con una de las superficies de delimitación de mayor tamaño de la masa fundida, mientras que por otro lado, en lo posible la temperatura debe encontrarse todavía por encima de la temperatura de la superficie de contacto de mayor tamaño refrigerada, con el fin de limitar en lo posible hacia el interior un crecimiento orientado del cristal de silicio en solidificación desde la superficie lateral, si bien de este modo, en el caso de placas de mayor tamaño, son afectadas solamente estrechas zonas de los bordes. La temperatura preferida de las superficies laterales es por lo tanto de desde 1.100°C hasta cerca de 1.200°C.

5 Como material para el molde de colada se pueden escoger por ejemplo nitruro de silicio, cuerpos moldeados a base de nitruro de silicio o de grafito, sometidos a preparación con dióxido de silicio, o de modo preferible grafito.

10 Otra variante del procedimiento consiste en utilizar un molde de colada que esté en contacto con las dos superficies de delimitación opuestas de mayor tamaño de la masa fundida, ventajosamente disponiendo verticalmente estas superficies y colando la masa fundida de silicio en la rendija que se ha formado de este modo. En esta forma de estructuración del molde de colada, que es producido también preferiblemente a base de grafito, la superficie de contacto más caliente del molde de colada con la masa fundida debe tener también una temperatura inferior a 1.200°C , con el fin de evitar un humedecimiento o mojado con la masa fundida. Por consiguiente, si la temperatura de esta superficie de contacto se mantiene por ejemplo a un valor muy próximo a 1.200°C , se aconseja - ya que en caso contrario el gradiente de temperaturas entre ambas superficies de contacto debe ser, de acuerdo con el invento, de 200 a 1.000°C - enfriar la otra superficie de contacto a 200 hasta 1.000°C , preferiblemente a aproximadamente 400 hasta 800°C . Para las superficies laterales sirve

en este caso un atemperamiento correspondiente a la regulación en el caso de moldes ampliamente abiertos.

5 En principio también es posible efectuar el cultivo con cristales de inoculación, llenándose la superficie de contacto refrigerada del molde de colada con la masa fundida, antes de efectuar la colada de la masa fundida de silicio, con un delgado cristal de silicio en forma de placas que llena esta superficie de contacto y posee unas especificaciones cristalográficas deseadas. Otra variante consiste en añadir desde arriba masa fundida de silicio de modo discontinuo o continuo en moldes de colada abiertos, en los cuales sólo una de las superficies de delimitación de mayor tamaño de la masa fundida está en contacto con una de las superficies del molde de colada, a saber la superficie refrigerada, de manera que la capa de silicio en cada caso solidificada determine las condiciones de crecimiento para la masa fundida posteriormente colada en lo que se refiere a una orientación preferente cristalográfica y los cristales de silicio en forma de placas de acuerdo con el invento crecen en la forma de varillas o barras. La evolución de las temperaturas se regula posteriormente de modo constante, en este caso de manera ventajosa dentro de los límites de acuerdo con el invento, mediante programadores

10

15

20

25

mecánicos o electrónicos apropiados. Por ejemplo si se somete a la superficie de la masa fundida de silicio constantemente añadida de modo posterior, mediante cuerpos radiantes apropiados, a una temperatura de aproximadamente 1.400°C, se tendrá que refrigerar constantemente de modo más intenso la superficie de fondo original del molde de colada durante el crecimiento de la barra de silicio con el fin de ajustar junto al frente de solidificación, que entra en contacto con masa fundida de silicio posteriormente colada, una temperatura que de acuerdo con el invento es de 400 hasta como máximo 1.200°C. El atemperamiento de las superficies laterales del molde debe ser regulado de modo adecuado, teniéndose que ajustar las zonas que se encuentran en cada caso en contacto con masa fundida de silicio líquida a una temperatura preferiblemente de 1.100 hasta muy cerca de 1.200°C.

Con el fin de obtener según el procedimiento de acuerdo con el invento cristales de silicio con una determinada adulteración, la masa fundida de silicio, antes de efectuar la colada dentro del molde colada, es enriquecida con sustancias adulterantes adecuadas, por ejemplo boro, aluminio, galio, indio o arsénico, antimonio o fósforo. El procedimiento de acuerdo con el invento, descrito para la preparación de cris-

tales de silicio en forma de placas con una determinada orientación cristalina, puede ser aprovechado, mediante acomodación apropiada de los parámetros de temperatura, también para la preparación de cristales en forma de placas adecuados de otras sustancias semiconductoras, que tienen la propiedad de expandirse al solidificarse tales como, por ejemplo germanio, arseniuro de galio o fosfuro de galio.

Los cristales de silicio en forma de placas preparados de acuerdo con el procedimiento del invento tienen una estructura columnar estructurada en dirección al eje más corto a base de regiones de cristales monocristalinos con orientación cristalográfica preferente y tienen propiedades semiconductoras. Si a la masa fundida, antes de efectuar la colada dentro del molde de colada se añaden sustancias adulterantes, éstas se distribuyen de manera extraordinariamente homogénea en el silicio sin gradientes radiales ni axiales.

Para la utilización de dichos cristales de silicio como material de base en la industria de los semiconductores, especialmente para elementos constructivos electrónicos, se añade ventajosamente a la masa fundida una cantidad tal de sustancia adulterante que los cristales de silicio lleguen a tener un contenido de 5×10^{14} hasta 5×10^{16} átomos de sustancia

adulterante por cada centímetro cúbico.

Los cristales de silicio en forma de placas de acuerdo con el invento se distinguen por una elevada duración en servicio útil de las portadoras minoritarias. Como material de base para pilas solares ofrecen la condición previa para el abaratamiento esencial de las mismas. Con un grado de rendimiento susceptible de alcanzarse, superior a 10%, éstos son por lo menos equivalentes a la mayor parte de los materiales monocristalinos hasta ahora empleados, teniendo al mismo tiempo costos de obtención considerablemente más bajos. El grado de rendimiento puede ser aumentado aun más mediante tratamiento especial de corrosión superficial, ya que por ejemplo regiones cristalinas que crecen en la dirección 100 situadas en la superficie son atacadas por la corrosión de manera más intensa que otras regiones. Tales superficies asperizadas de modo enteramente específico tienen al menos parcialmente el efecto de pilas negras con absorción de luz considerablemente amplificada y por ello con un grado de rendimiento adicionalmente acrecentado.

Ejemplo 1

En un crisol de cuarzo se fundieron 1000 g de silicio policristalino de elevado grado de pureza,

que estaba adulterado con 2×10^{15} átomos de boro, se calentaron a 1.500°C y se colaron dentro del molde de colada.

5 El molde de colada consistía en un bloque de grafito con forma cilíndrica de 200 mm de diámetro, des de el cual se habían excavado por fresado la cavidad configuradora de $100 \times 100 \times 70$ mm. Antes de efectuar la colada dentro de él de la masa fundida de silicio, este molde de colada fue calentado mediante un tubo ra
10 diante calentado por inducción a base de grafito, pero al mismo tiempo el fondo del molde fue refrigerado con una placa de cobre refrigerada con agua, de manera que la superficie del fondo, es decir la superficie del molde de colada que entraba en contacto con una de las superficies de delimitación de mayor tamaño de la masa fundida, tenía una temperatura de aproximadamente 800°C . La superficie libre de la masa fundida de silicio incorporada por colada fue sometida por el contra
15 rio a la radiación de calor de una placa de grafito calentada a 1.500°C , que se encontraba aproximadamente 2 cm por encima de la superficie de la masa fundida.

20 En estas condiciones térmicas se solidificó la masa fundida de silicio sin mojar ni humedecer al molde de grafito, para formar una placa, que - con el
25 fin de no inducir ninguna tensión térmica - fue en-

friada lentamente a la temperatura ambiente en el transcurso de varias horas.

5 El cristal de silicio en forma de placas producido de tal modo tenía una estructura columnar a base de regiones de cristales monocristalinos, estructurada perpendicularmente a la superficie de mayor tamaño, es decir en dirección al eje más corto.

10 Para la producción de pilas solares se cortaron a partir de esta placa, con las sierras de diamante usuales en la técnica de los semiconductores, discos de aproximadamente 500 μ m de espesor. Los discos obtenidos tenían una estructura columnar orientada perpendicularmente a la superficie del disco, a base de regiones de cristales monocristalinos. Las pilas solares producidas a partir de estos discos, según procedimientos conocidos, tenían un grado de rendimiento de 15 10 a 11%.

Ejemplo 2

20 En un crisol de cuarzo se fundieron 20 g de silicio policristalino con elevado grado de pureza, que estaba adulterado con 2×10^{15} átomos de boro, se calentaron a 1.550°C y se colaron dentro del molde de colada.

25 El molde de colada consistía en un bloque de

grafito con una sección transversal de 150 x 150 mm y una altura de 200 mm. El bloque de grafito fue cortado por el centro, a lo largo de su eje longitudinal, en dos partes, conteniendo una parte una porción excavada por fresado con forma de rendija con la forma geométrica del disco de silicio a moldear por colada. Las dos partes fueron atornilladas nuevamente entre sí mediante tornillos de grafito, de manera que la superficie lisa de la segunda parte de grafito cerró la porción excavada por fresado con forma de rendija. Junto al extremo superior, la rendija estaba ensanchada para formar un orificio de introducción por colada con forma de embudo.

Las dos partes del molde de colada fueron mantenidas entonces, durante la incorporación por colada de la masa fundida, a dos temperaturas diferentes, de manera que, entre las dos superficies de mayor tamaño opuestas entre sí de la rendija se formó un gradiente de temperaturas. La temperatura de una de las superficies fue en este caso de aproximadamente 400°C y la temperatura de la superficie opuesta fue de aproximadamente 1.100°C. En estas condiciones la masa fundida solidificó en una estructura columnar con regiones de cristales monocristalinos orientadas en lo esencial paralelamente al gradiente de temperaturas.

Después del enfriamiento, la plaquita de silicio - sin que hubiera mojado o humedecido al molde de grafito - pudo ser retirada del molde. Una delgada capa del lado de la plaquita de silicio, que se encontraba al solidificar sobre el lado caliente, fue eliminada mediante corrosión. Las pilas solares producidas a partir de la plaquita de silicio según un procedimiento conocido tenían un grado de rendimiento de 8 a 10%.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 28 de Febrero de 1975, bajo el Número P25 08 803.3, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

1ª.- Procedimiento para la preparación de
cristales de silicio en forma de placas con estructu
ra columnar estructurada en dirección al eje más cor
to, a base de regiones de cristales monocristalinos
5 con orientación cristalográfica preferente, que tie
nen propiedades semiconductoras, por incorporación por
colada de una masa fundida de silicio en un molde apro
piado y por subsiguiente solidificación en un gradien
te de temperaturas, caracterizado porque, después de
10 haber efectuado la colada de la masa fundida de sili
cio dentro de un molde de colada de configuración apro
piada, de las dos superficies de delimitación de mayor
tamaño opuestas entre sí de la masa fundida al menos una
está en contacto con una superficie del molde de cola
15 da, teniendo una superficie de contacto con la masa
fundida una temperatura de como máximo 1.200°C, mien
tras que la superficie de delimitación opuesta de la
masa fundida está sometida a una temperatura más ele
vada por lo menos en un valor de 200 a 1.000°C, pero
20 por debajo del punto de fusión del silicio o, en el ca
so de contacto con otra superficie del molde de colada,
por debajo de como máximo 1.200°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación
1ª, caracterizado porque el molde de colada consiste
25 predominantemente en grafito.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y/o 2ª, caracterizado porque la temperatura de la masa fundida de silicio al efectuar la colada dentro del molde de colada es de 1.450 a 1.600°C.

5 4ª.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque a la masa fundida de silicio se añaden, antes de efectuar la colada, sustancias adulterantes en una cantidad tal que los cristales de silicio contengan de 5×10^{14} hasta 10 5×10^{18} átomos de sustancia adulterante por centímetro cúbico.

5ª.- Procedimiento para la preparación de cristales de silicio en forma de placas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

15 Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09. MAY 1977

P.A. Alberto de Elzaburu
Por Poder

