

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 343**

51 Int. Cl.:  
**C01B 33/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08772195 .7**  
96 Fecha de presentación: **27.06.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2173660**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2010**

54 Título: **Procedimiento para controlar la resistividad en lingotes hechos de silicio de carga de alimentación compensado**

30 Prioridad:  
**27.06.2007 US 769109**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.03.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.03.2012**

73 Titular/es:  
**Calisolar, Inc.**  
**985 Almanor Avenue**  
**Sunnyvale, CA 94085, US**

72 Inventor/es:  
**KIRSCHT, Fritz;**  
**ABROSIMOVA, Vera;**  
**HEUER, Matthias;**  
**LINKE, Dieter;**  
**RAKOTONIAINA, Jean, Patrice y**  
**OUNADJELA, Kamel**

74 Agente/Representante:  
**Temño Cenicerros, Ignacio**

ES 2 377 343 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para controlar la resistividad en lingotes hechos de silicio de carga de alimentación compensado

### 5 **CAMPO**

La presente descripción se refiere a procedimientos y sistemas para su uso en la fabricación de materiales semiconductores, tales como silicio. Más particularmente, la presente descripción se refiere a un procedimiento para controlar la resistividad en la formación de los lingotes de silicio de tipo p que permite el uso de carga de alimentación de silicio de baja pureza, para fabricar silicio que pueda usarse finalmente en la fabricación de celdas solares y productores similares.

### **DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA**

15 La industria fotovoltaica (FV) está creciendo rápidamente y es responsable del aumento del consumo industrial de silicio consumido más allá de las aplicaciones más tradicionales de circuitos integrados (CI). Actualmente, las necesidades de silicio de la industria de celdas solares están empezando a competir con las necesidades de silicio de la industria de los CI. Con las tecnologías de fabricación actuales, tanto las industrias de CI como de celdas solares requieren una carga de alimentación de silicio refinado y purificado como material de partida.

20 Los materiales alternativos para las celdas solares varían de silicio de cristal sencillo, de categoría electrónica (CE) a relativamente sucio, silicio de categoría metalúrgica (CM). El silicio de CE produce celdas solares que tienen eficacias cercanas al límite teórico, pero a un precio prohibitivo. Por otra parte, el silicio CM típicamente fracasa al producir celdas solares de trabajo. Las celdas solares anteriores que usan silicio policristalino consiguieron eficacias muy bajas de aproximadamente el 6%. En este contexto, la eficiencia es una medida de la fracción de la energía incidente sobre la celda con respecto a la recogida y la convertida en corriente eléctrica. Sin embargo, puede haber otros materiales semiconductores que pueden usarse para la fabricación de celdas solares. Sin embargo, en la práctica, casi el 90% de las celdas solares comerciales están hechas de silicio cristalino.

30 Debido al alto coste y los complejos requisitos de procesamiento para la obtención y el uso de una carga de alimentación de silicio altamente pura y la demanda en conflicto de la industria de CI, las necesidades de silicio útiles para celdas solares no pueden cumplirse por CE, CM u otros productores de silicio usando técnicas de procesamiento conocidas. Mientras persista esta situación insatisfactoria, no pueden conseguirse celdas solares económicas para la producción de energía eléctrica a gran escala.

35 La resistividad es una de las propiedades más importantes del silicio (Si) usado para fabricar celdas solares. Esto se debe a que la eficacia de las celdas solares depende sensiblemente de la resistividad. Las tecnologías de las celdas solares del estado de la técnica requieren valores de resistividad que varían entre 0,5  $\Omega\text{cm}$  y 5,0  $\Omega\text{cm}$ , típicamente.

40 Además del intervalo de resistividad, el tipo de conductividad es de suma importancia al fabricar celdas solares. Conductividad debe ser de tipo p o de tipo n, es decir, los electrones u orificios son los vehículos de corriente principales. En la tecnología de celdas actual el material de silicio de tipo p se dopa típicamente con boro (B), que presenta orificios o, se expresa de manera diferente, actúa como un aceptor en el silicio respectivo. Actualmente se usan menos o no se usan tecnologías de celdas que apliquen silicio de tipo n. Dicho material se dopa típicamente con fósforo (P) que presenta electrones. Expresado de forma diferente, el fósforo actúa como un donante.

50 Los materiales de silicio de carga de alimentación basados en silicio metalúrgico mejorado (UM) con mucha frecuencia contienen similares cantidades de B y P. En consecuencia, los orificios inducidos por boro y los electrones inducidos por fósforo pueden cancelarse entre sí, un efecto denominado compensación. La compensación de los vehículos de corriente principal a menudo conduce a una transición de silicio de tipo p (al comienzo del procedimiento de cristalización) a silicio de tipo n (al final de un procedimiento de cristalización). Esto es una consecuencia de un comportamiento de segregación diferente de estos elementos de dopaje: el fósforo tiene un coeficiente de segregación más pequeño que el boro. De este modo, en el caso de los lingotes de fundición para producir Si multicristalino (mc), el procedimiento puede finalizar con un material de tipo p sólo en la parte inferior y la mitad de dichos lingotes, mientras que la parte superior se convierte en conductora de n y tiene que descartarse.

60 Los materiales de carga de alimentación producidos actualmente basados en silicio UM a menudo tienen una resistividad base por debajo de la resistividad mínima de 0,5  $\Omega\text{cm}$  que se especifica típicamente por los fabricantes de celdas solares. Existe un simple motivo para esto: Los caros procedimientos para mejorar el Si UM se preocupan principalmente de sacar los no metálicos que incluyen los átomos dopantes B y P. Con el fin de reducir costes, hay una clara tendencia de minimizar dicho procedimiento, es decir, el Si UM típicamente aún contiene altas concentraciones de átomos dopantes. Siempre y cuando el boro sea el dopante dominante se obtendrá un material

de tipo p con una resistividad relativamente baja.

La compensación de boro por fósforo - el aumento con la cristalización en curso debido a una incorporación diferente de B y P en la solidificación - da como resultado el aumento de la resistividad con la cristalización en curso.

Por tanto, la resistividad típicamente muy baja al comienzo de la cristalización va en aumento con la cristalización en curso. Sin embargo, como ya se ha mencionado, existe el problema general de un aumento de resistividad demasiado alta debido a una sobrecompensación de B por P, dando como resultado una transición de la conductividad del tipo p al tipo n. La adición de boro para suprimir una transición de este tipo no es práctica, ya que incluso reduce adicionalmente la resistividad en la parte inferior y la parte media de, por ejemplo, un lingote de Si mc.

Por consiguiente, existe la necesidad de controlar el efecto de compensación del material, con el fin de aumentar la porción del material de silicio de tipo p en lingotes, aumentando de este modo el rendimiento de dicho material.

La publicación de la solicitud de patente internacional WO 2007/001184 A1 describe un procedimiento para producir lingotes de silicio direccionalmente solidificados. Se describe un procedimiento de producción de lingotes o láminas delgadas de silicio de Cyochralski direccionalmente solidificado, de zona fundida o multicristalinos. El contenido de boro en el silicio fundido se mantiene superior al contenido de fósforo para producir el material de tipo p. El contenido de fósforo se mantiene superior al contenido de boro para producir el material de tipo n.

La solicitud de patente de Estados Unidos US 2005/0207960 A1 describe un procedimiento para producir un polisilicio y una celda solar. El silicio sin procesar y un dopante de galio se cargan y se mezclan en un crisol. El silicio se calienta en una atmósfera de gas inactivo. Después, el silicio fundido se enfría y se cristaliza en silicio policristalino que incorpora el dopante de galio.

La publicación de solicitud de patente internacional WO 2004/036657 A1 describe un sustrato de polisilicio para una celda solar formada por el crecimiento de una capa policristalina de alta pureza sobre una superficie de una base obtenida dividiendo un lingote de silicio policristalino obtenido fundiendo silicio de categoría metalúrgica y realizando una solidificación unidireccional. La solidificación unidireccional se realiza sobre una fundición añadiendo boro o aluminio a silicio fundido de categoría metalúrgica.

## **RESUMEN**

Aquí se describen técnicas para proporcionar una combinación de etapas interrelacionadas a nivel de formación del lingote para finalmente hacer económicamente viable la fabricación de celdas solares a nivel de producción en masa. La presente descripción incluye un procedimiento y un sistema para formar lingotes de silicio microcristalinos, cuyos lingotes poseen uniformemente un material semiconductor de tipo p a lo largo de básicamente toda la longitud axial del lingote. Con el procedimiento y el sistema descritos los lingotes de silicio pueden formarse directamente en un crisol de fusión de silicio. Por ejemplo, usando lingotes Si mc formados a partir de los procedimientos aquí descritos, pueden fabricarse obleas solares y celdas solares con una relación rendimiento/coste mejorado, en base a este material de Si mc.

De acuerdo con un aspecto de la materia objeto descrita, en la formación del lingote semiconductor un procedimiento expuesto en la reclamación 1 permite controlar la resistividad en la formación de un lingote de silicio preparando una carga de alimentación de silicio UM para ser fundida con el fin de formar una fundición de silicio. La presente descripción evalúa las concentraciones de boro y de fósforo en dichos materiales de carga de alimentación de Si UM. El enfoque de elección es analizar la incorporación inicial de B y P en lingotes de referencia de pequeño tamaño hechos del material de carga de alimentación que se va a mejorar. En base a esta evaluación, se añade una cantidad predeterminada de un elemento del grupo III del sistema periódico, que puede ser Ga o/y Al, al material de carga de alimentación de Si UM antes de la fusión que precede a la cristalización de un lingote de gran tamaño. La cantidad predeterminada de dichos elementos del grupo III se asocia con las concentraciones de B y P evaluadas.

La presente descripción incluye fundir la carga de alimentación de Si UM y los elementos del grupo III añadidos para formar una solución de silicio fundido que incluye la cantidad predeterminada de los elementos del grupo III; realizar una solidificación unidireccional de la solución de silicio fundido para formar un lingote de silicio y, en virtud de la adición de una cantidad predeterminada de los elementos del grupo III, mantener la homogeneidad de la resistividad del lingote de silicio en todo el lingote de silicio. Por debajo de cierta resistividad resulta ventajoso añadir P a los elementos del grupo III Al o/y Ga. De esta manera el intervalo de resistividad útil para producir razonablemente los lingotes de tipo p hechos de carga de alimentación de Si UM compensado puede extenderse de forma descendente a aproximadamente 0,15  $\Omega$ cm.

Estas y otras ventajas de la materia objeto describa, así como características novedosas adicionales, serán

evidentes a partir de la descripción proporcionada en este documento. El objetivo de este resumen no es ser una descripción exhaustiva de la materia objeto reivindicada, sino proporcionar una breve introducción de algunas de las funcionalidades de la materia objeto. Otros sistemas, procedimientos, características y ventajas proporcionadas aquí serán evidentes para un experto en la técnica tras la visualización de las siguientes figuras y la descripción detallada. Se pretende que cada uno de dichos sistemas, procedimientos, características y ventajas adicionales se incluyan dentro de esta descripción, estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

### **BREVES DESCRIPCIONES DE LOS DIBUJOS**

Las características, naturaleza y ventajas de la materia objeto descrita serán más evidentes a partir de la descripción detallada expuesta a continuación cuando se toma junto con los dibujos, en los que los mismos caracteres de referencia se identifican de forma correspondiente a lo largo de todo el documento y en los que:

La **FIGURA 1** demuestra un aspecto de formación de un lingote de silicio que aborda la presente descripción;

La **FIGURA 2** ilustra de forma conceptual una realización de la presente descripción para formar un lingote de silicio que posee básicamente todo el material de silicio de tipo p;

La **FIGURA 3** muestra de forma conceptual una realización alternativa de la presente descripción para formar un lingote de silicio que posee básicamente todo el material de silicio de tipo p;

La **FIGURA 4** representa la concentración del vehículo axial de un lingote hecho de un material de carga de alimentación de silicio UM compensado;

La **FIGURA 5** representa la concentración del vehículo axial de un lingote hecho de material de carga de alimentación de Si UM compensado de forma diferente; y

La **FIGURA 6** representa la concentración del vehículo axial de un lingote hecho de otro material de carga de alimentación de Si UM compensado.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES ESPECÍFICAS**

El procedimiento de la presente descripción proporciona un procedimiento de formación de lingote de semiconductor para producir un lingote de silicio multi-cristalino. Como resultado de usar la materia objeto descrita, se produce una mejora en las propiedades de los materiales de semiconductor de baja pureza, tales como silicio metalúrgico mejorado parcialmente purificado. Dicha mejora permite, por ejemplo, el uso de Si UM en la producción de celdas solares que pueden usarse en la generación de energía solar y usos relacionados. El procedimiento y el sistema de la presente descripción, además, benefician particularmente la formación de celdas solares que usan materiales de silicio de carga de alimentación de categoría UM u otra categoría no electrónica, pero pueden usarse también para silicio de carga de alimentación de categoría electrónica.

La solidificación direccional (SD) conduce a una distribución axial característica de impurezas (I), controlada por las características de segregación específicas de la impureza. El coeficiente denominado de segregación S, que describe las características de segregación, se describe mediante la siguiente expresión simplificada:

$$S(I) = f(C(I)_{\text{cristal}}/C(I)_{\text{fundición}})$$

en la que,

**S(I)** representa el coeficiente de segregación de una impureza específica como átomos dopantes, por ejemplo, I = B o I = P;

**C(I)<sub>cristal</sub>** representa la concentración de, por ejemplo, B o P en el silicio cristalino solidificado; y

**C(B)<sub>fundición</sub>** representa la concentración de, por ejemplo, B o P en la fundición de silicio respectiva.

Si están presentes boro y fósforo en el material de carga de alimentación usado para la cristalización SC del silicio, a partir de la variación de la resistividad axial después de la cristalización es posible concluir la proporción de concentración B/P en el material de carga de alimentación respectivo. De forma conveniente, un lingote o cristal pequeño (por ejemplo, desde un tamaño de carga de alimentación de sólo unos 100 gramos de material de carga de alimentación), resp., ya es suficiente para conseguir perfiles fiables de resistividad axial, presuponiendo que la muestra de carga de alimentación refleje la composición de carga de alimentación característica con respecto a la concentración de B y P. Más importante es la evaluación de la incorporación inicial de B y P en un lingote pequeño de referencia de este tipo. Se ha aplicado esta metodología para investigar los materiales de carga de alimentación con diferentes proporciones de B/P.

En proporciones de B/P cercanas a 2 y por debajo, se ha observado una transición de conductividad p a conductividad n en los lingotes respectivos, que conduce a una pérdida de rendimiento del material de tipo p útil de al menos el 10%. Típicamente, la porción de material de tipo n y la pérdida de rendimiento correspondiente del material de tipo p puede ser de hasta casi el 50%. Se han descubierto procedimientos para mejorar significativamente la distribución de la resistividad axial en lingotes hechos de un material de carga de alimentación con dicha transición relacionada con la compensación de la conductividad. Estos procedimientos permiten suprimir completamente una transición al material de tipo n a fin de que puedan usarse hasta el 100% de los lingotes respectivos. Más típico es un rendimiento de aproximadamente el 95% del material de tipo p útil.

La **FIGURA 1** muestra el diagrama **10** que representa de forma conceptual la concentración de boro y fósforo, que aparece en una fundición de carga de alimentación de silicio para formar un lingote de silicio. En el diagrama **10**, la ordenada **12** se refiere a la concentración dopante en la fundición de silicio, mientras que el eje **14** representa la fase de formación del lingote de silicio que varía del 0% (0,0) al 100% (1,0). La línea **16** representa el cambio en la concentración de boro de la fundición de silicio, mientras que la línea **18** representa el cambio en la concentración de fósforo. De forma inicial - se escogió al 0% de la formación del lingote - pueden existir proporciones B/P de >1.

Como muestra el diagrama conceptual **10**, debido a los diferentes coeficientes de segregación de boro y fósforo, en algunos puntos de la formación del lingote de silicio la concentración de fósforo excede la concentración de boro. Por lo tanto, una fundición de silicio que comienza como un material semiconductor de tipo p se convertirá en un material semiconductor de tipo n. Esto se muestra en la línea **20**. Por lo tanto, la línea **20** representa que, ya que el silicio se convierte en un semiconductor de tipo n, el lingote de silicio resultante muestra una unión p-n.

La **FIGURA 2** representa una realización del procedimiento **30** de la presente descripción, en el que el silicio UM compensado de tipo p **32** requiere una cantidad determinada de un elemento del grupo III **34**, específicamente aluminio o galio, para formar una solución de silicio fundida **36**. Si la resistividad inicial, p, del silicio UM **32** varía entre 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 0,5  $\Omega\text{cm}$ , opcionalmente también puede añadirse el fósforo **37** a un elemento del grupo III del tipo anterior. Al usar un procedimiento de formación de lingotes de silicio, por ejemplo, un procedimiento de colado típico, de acuerdo con la presente descripción dicho procedimiento produce un lingote de silicio de tipo p al 100% **38**.

La **FIGURA 3** presenta una realización alternativa del procedimiento **40** de la presente descripción, en el que el silicio UM compensado de tipo p **42** tiene una resistividad inicial cercana a la resistividad mínima de  $\approx 0,15 \Omega\text{cm}$  de un lingote de silicio útil **50**. Al alcanzar una baja resistividad de este tipo, por ejemplo, 0,2  $\Omega\text{cm}$ , la adición de sólo un elemento del grupo III **44** a la fundición de silicio **48** no es suficiente. En este caso, es obligatorio añadir más cantidad de fósforo con el fin de terminar con el lingote de tipo p al 100% **50** junto con una alta porción de material útil fuera de este lingote, típicamente cerca del 95% del lingote total.

En las siguientes **FIGURAS 4 a 6** y el texto adjunto aparecen representaciones gráficas de la resistividad axial y la descripción de los lingotes de silicio resultantes de los procedimientos de las **FIGURAS 2 y 3**. La **FIGURA 4** representa la concentración del vehículo axial de un lingote hecho de un material de carga de alimentación de silicio UM compensado con una concentración B de  $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y una concentración P de  $2,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (la proporción de concentración B/P es cercana a 2). Al comienzo de la cristalización, es decir, en la parte inferior de dicho lingote, la resistividad es 0,6  $\Omega\text{cm}$ , que corresponde a una concentración de vehículo principalmente inicial de  $2,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Se presenta CONCENTRACIÓN ACEPTORA menos CONCENTRACIÓN DONANTE a lo largo de la ALTURA DEL LINGOTE, siendo g la fracción solidificada de un lingote: g = 0 se refiere a la parte inferior del lingote, g = 1 se refiere a la parte superior del lingote.

Por lo tanto, la **FIGURA 4** presenta una representación gráfica **60** de la resistividad axial de un lingote de silicio al usar un material de carga de alimentación de silicio UM. En este caso, se consideran materiales que conducen a una resistividad inicial  $>0,5 \Omega\text{cm}$ . A lo largo de la ordenada **62** existen los números controladores de la resistividad de los donantes de electrones,  $N_d$ , menos los números de aceptores de electrones,  $N_a$ , como aparecen en un lingote de silicio de este tipo (que varían de  $1 \times 10^{15}$  a  $1 \times 10^{17}$  por  $\text{cm}^{-3}$ ). A lo largo de la abscisa **64** aparece una medición de la plenitud de la formación del lingote, que varía de 0,0 a 1,0, en la que 1,0 indica la formación completa del lingote. Con una resistividad inicial del lingote de silicio de 0,6  $\Omega\text{cm}$ , la línea **66** muestra que sin el procedimiento descrito, a una plenitud de aproximadamente 0,8  $N_d$  básicamente es igual a  $N_a$ . En este punto, la cantidad de fósforo en la fundición de silicio equilibra la cantidad de boro. El resultado de este equilibrio se convierte en primer lugar en una unión p-n y después, para el resto del lingote de silicio, en un material semiconductor de tipo n. El uso de este lingote significaría una pérdida de rendimiento de al menos el 20% del material de tipo p útil.

A diferencia de la línea **66**, la línea **68** demuestra el efecto de la adición de una cantidad de galio suficiente para contrarrestar el efecto de la concentración en aumento del fósforo con respecto al boro (como se muestra en la **FIGURA 1**). La línea **68** muestra un ligero descenso en la resistividad del lingote de silicio debido a la adición de

galio. Sin embargo, la adición de galio proporciona adicionalmente el efecto beneficioso de mantener la diferencia entre  $N_a$  y  $N_d$  casi constante a lo largo de una gran parte del lingote de silicio. Por lo tanto, básicamente hasta que el lingote esté aproximadamente al 95% de completarse, la resistividad varía entre 0,53  $\Omega\text{cm}$  y 0,76  $\Omega\text{cm}$ , el silicio permanece como un material semiconductor de tipo p, y la unión p-n, de este modo, se evita por completo. Para el silicio de carga de alimentación específico en cuestión, la pérdida de rendimiento a nivel del lingote se reduce en al menos el 15%, desde al menos el 20% en el procedimiento del estado de la técnica a aproximadamente el 5% en el procedimiento descrito. Otra ventaja esencial es el intervalo tan ajustado de resistividad conseguido en el 95% del lingote útil.

La **FIGURA 5** representa la concentración del vehículo axial de un lingote hecho de un material de carga de alimentación de Si UM compensado de forma diferente con una concentración B de  $7,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y una concentración P de  $5,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (la proporción de concentración B/P está cercana a 1,5). Al comienzo de la cristalización, es decir, en la parte inferior de un lingote de este tipo, la resistividad es de nuevo 0,6  $\Omega\text{cm}$ , lo que corresponde a una concentración del vehículo principalmente inicial de  $2,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Se presenta CONCENTRACIÓN ACEPTORA menos CONCENTRACIÓN DONADORA a lo largo de la ALTURA DEL LINGOTE, siendo g la fracción solidificada de un lingote: g = 0 se refiere a la parte inferior del lingote, g = 1 se refiere a la parte superior del lingote. Por lo tanto, la FIGURA 5 presenta una representación gráfica 70 de la resistividad axial de un lingote de silicio que también usa un material de silicio UM, como se muestra en la FIGURA 2. La ordenada 72 para los valores de  $N_a-N_d$  varía de  $1 \times 10^{15}$  a  $1 \times 10^{17}$  por  $\text{cm}^{-3}$ . A lo largo de la abscisa 74 la plenitud de la formación del lingote varía de 0,0 a 1,0. Con una resistividad inicial de 0,6  $\Omega\text{cm}$  del lingote de silicio, la línea 76 muestra que sin el procedimiento descrito, a aproximadamente 0,6 de plenitud,  $N_d$  básicamente es igual a  $N_a$ . En este punto, la cantidad de fósforo en la fundición de silicio equilibra la cantidad de boro. El resultado de este equilibrio se convierte en primer lugar en una unión p-n y después, para el resto del lingote de silicio, en un material semiconductor de tipo n. El uso de este lingote significará una pérdida de rendimiento de al menos el 40% del material de tipo p útil.

A diferencia de la línea 76, la línea 78 demuestra el efecto de la adición de una cantidad de galio suficiente para contrarrestar el efecto de la concentración en aumento de fósforo con respecto a boro. La línea 78 muestra un ligero descenso de la resistividad en el lingote de silicio debido a la adición de galio. Sin embargo, la adición de galio proporciona adicionalmente el efecto beneficioso de reducir básicamente la diferencia entre  $N_a$  y  $N_d$  a lo largo de casi toda la formación del lingote de silicio. Por lo tanto, básicamente hasta que el lingote está aproximadamente en el punto de concentración de 0,95, la resistividad varía entre 0,43  $\Omega\text{cm}$  y 0,98  $\Omega\text{cm}$ , y, de este modo, el silicio sigue siendo un material semiconductor de tipo p útil. La unión p-n está completa. La **FIGURA 6** representa la concentración del vehículo axial de un lingote hecho de otro material de carga de alimentación de Si UM compensado con una concentración B de  $1,86 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  y una concentración P de  $9,0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  (la proporción de concentración B/P es cercana a 2). Al comienzo de la cristalización, es decir, en la parte inferior de un lingote de este tipo, la resistividad es sólo 0,2  $\Omega\text{cm}$ , lo que corresponde a una concentración del vehículo principalmente inicial de  $9,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Se presenta CONCENTRACIÓN ACEPTORA menos CONCENTRACIÓN DONANTE a lo largo de la ALTURA DEL LINGOTE, siendo g la fracción solidificada de un lingote: g = 0 se refiere a la parte inferior del lingote, g = 1 se refiere a la parte superior del lingote. La unión p-n se evita completamente, y la variación de la resistividad está todavía muy baja en el 95% del lingote total. Por lo tanto, para el silicio de carga de alimentación específico en cuestión, la pérdida de rendimiento a nivel del lingote se reduce en al menos el 35%, de al menos el 40% en el procedimiento del estado de la técnica a aproximadamente el 5% en el procedimiento descrito.

La **FIGURA 6** presenta una representación gráfica 80 de la resistividad axial de un lingote de silicio para demostrar cómo la presente descripción puede todavía afectar de forma beneficiosa a la resistividad del material de carga de alimentación en el límite del intervalo de resistividad útil, como representa la **FIGURA 3**. Un procedimiento de este tipo puede usar un material de carga de alimentación de silicio UM que, al mismo tiempo que demuestra una resistividad menos deseable de, por ejemplo, aproximadamente 0,2  $\Omega\text{cm}$ , posee la característica altamente deseable de una reducción significativa de los costes de fabricación.

En la representación gráfica 80, la ordenada 82 para los valores de  $N_d-N_a$  varía de  $1 \times 10^{15}$  a  $5 \times 10^{17}$  por  $\text{cm}^{-3}$ . A lo largo de la abscisa 84 la plenitud de la formación del lingote varía de 0,0 a 1,0. Con una resistividad inicial del lingote de silicio de 0,2  $\Omega\text{cm}$ , la línea 86 muestra que sin el procedimiento descrito, en aproximadamente 0,8 de plenitud,  $N_d$  básicamente es igual a  $N_a$ . La línea 90 demuestra el efecto de la adición de una cantidad de galio suficiente para contrarrestar el efecto de la concentración en aumento de fósforo con respecto a boro. Sin embargo, casi a lo largo de todo el lingote la resistividad resultante está por debajo de la resistividad ya inicialmente muy baja de 0,2  $\Omega\text{cm}$  (la resistividad por debajo de este valor es menos útil). Por lo tanto, al usar el silicio de carga de alimentación que conduce a resistividades al extremo inferior del intervalo útil, únicamente con el galio (o el aluminio) es prácticamente imposible llevar al material a un intervalo de resistividad más útil, incluso aunque la unión p-n esté completamente suprimida.

Sin embargo, la línea 88 muestra un resultado diferente. La línea 88 se refiere también a la adición de cierta

cantidad de fósforo al silicio de carga de alimentación, además del galio o el aluminio ya añadido. Como la línea **88** muestra, el efecto es aumentar inicialmente la resistividad y evitar la unión p-n. Por lo tanto, el silicio permanece como el material semiconductor de tipo p, y en aproximadamente el 95% del lingote la resistividad varía de 0,17  $\Omega\text{cm}$  a 1,42  $\Omega\text{cm}$ . Sólo un porcentaje muy pequeño de este material está en el intervalo menos útil  $<0,2 \Omega\text{cm}$ , justo lo opuesto en el caso de la adición del elemento de Ga del Grupo III (o, de forma análoga, Al).

En resumen, a una resistividad del lingote relativamente alta (más allá de  $\approx 0,4 \Omega\text{cm}$ ) una adición de sólo aluminio o galio puede contrarrestar ventajosamente la compensación de B debido a P. Estos elementos del grupo III del sistema periódico han de añadirse al silicio de carga de alimentación antes de la fusión para iniciar la cristalización. Contrario al caso de la adición de boro, al añadir Al o Ga se obtiene una excelente homogenización de la resistividad a lo largo del eje de cristalización, a la vez que se evita la reducción de la fuerte resistividad en la fase temprana de la cristalización (lo que ocurre si simplemente se añade B en lugar de Al o Ga). También es posible una mezcla de Al y Ga.

A una resistividad del lingote relativamente baja (por debajo de  $\approx 0,4 \Omega\text{cm}$ ) se puede comenzar a añadir una combinación de Ga y P o, como alternativa, de Al y P para contrarrestar ventajosamente la compensación. A una resistividad muy baja (alcanzando  $\approx 0,2 \Omega\text{cm}$ ) una combinación de este tipo de un elemento del grupo III y P se vuelve obligatoria. Aplicar cierta proporción Ga/P o, como alternativa, cierta relación Al/P (por lo que Ga puede estar parcialmente sustituido con Al, y viceversa) ahora también puede explotarse para aprovechar el uso de la carga de alimentación, un material con muy baja resistividad, descendiendo hasta una resistividad mínima de aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$ . Dicho material de baja pureza está asociado con un bajo coste de producción.

Se ha desarrollado un procedimiento para controlar la resistividad en lingotes de silicio en crecimiento del material de silicio de carga de alimentación compensado, que comprende las etapas de:

- evaluar la concentración de boro y fósforo que se incorporará inicialmente a un lingote específico hecho del material de silicio de carga de alimentación compensado,
- determinar una cantidad apropiada de Ga o/y Al (para una resistividad relativamente alta que se espera de la evaluación anterior) o, como alternativa, determinar una cantidad apropiada de Ga o/y Al y una cantidad adicional de P (para una resistividad relativamente baja que se espera de la evaluación anterior),
- preparar un material de silicio de carga de alimentación respectivo para su fundición con el fin de formar una fundición de silicio, añadiendo cantidades predeterminadas de Ga o/y Al (y de forma análoga P en el caso de una resistividad relativamente baja que se espera de la evaluación anterior),
- fundir y después solidificar la mezcla anterior de silicio de carga de alimentación y cantidades equilibradas de Ga o/y Al (y de forma análoga P en el caso de una resistividad relativamente baja que se espera de la evaluación anterior)
- en virtud de la adición de la cantidad predeterminada de Ga o/y Al (y de forma análoga P en el caso de una resistividad relativamente baja que se espera de la evaluación anterior) mantener la homogeneidad de la resistividad del lingote de silicio específico en todo el lingote respectivo.

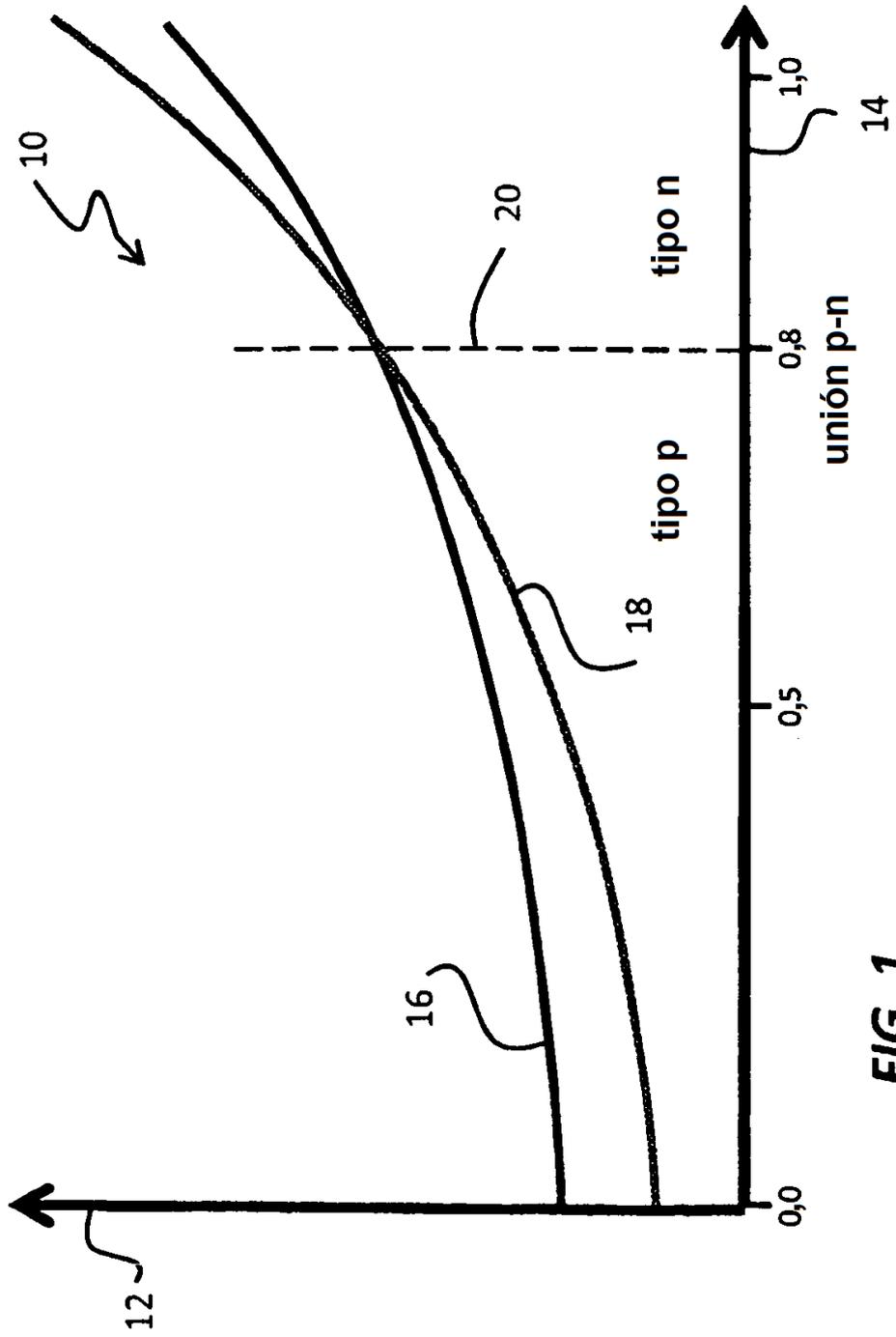
Las características y funciones del procesamiento del semiconductor descritas en este documento proporcionan el control de la resistividad en la formación del lingote de semiconductor del tipo p. Aunque se han mostrado y se han descrito en detalle en este documento diversas realizaciones que incorporan las enseñanzas de la presente descripción, los expertos en la técnica pueden idear fácilmente muchas otras realizaciones variadas que aún incorporan estas enseñanzas. Por lo tanto, la descripción anterior de las realizaciones preferidas se proporciona para permitir a cualquier experto en la técnica fabricar o usar la materia objeto reivindicada. Serán fácilmente evidentes diversas modificadas de estas realizaciones para los expertos en la técnica, y los principios genéricos definidos en este documento pueden aplicarse a otras realizaciones sin el uso de la facultada de innovación. Por lo tanto, la materia objeto reivindicada no pretende limitarse a las realizaciones mostradas en este documento, sino que está de acuerdo con el alcance más amplio coherente con los principios y características novedosas descritas en este documento.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para controlar la resistividad en la formación de un lingote de silicio, que comprende las etapas de:
- 5 preparar una carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado para ser fundida con el fin de formar una fundición de silicio, comprendiendo dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado un semiconductor predominantemente de tipo p;  
 10 evaluar las concentraciones de boro y fósforo en dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado;  
 añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado, antes de la fundición, una cantidad predeterminada de un elemento o elementos del grupo que consiste en aluminio, galio, mezclas de aluminio y galio, u otros elementos del Grupo III, en la que dichas concentraciones relativas de boro y fósforo determinan dicha cantidad predeterminada;  
 15 fundir dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorada y dicha cantidad predeterminada de dicho elemento para formar una solución de silicio fundida que incluye dicha cantidad predeterminada de dicho elemento;  
 y  
 20 realizar una solidificación direccional de dicha solución de silicio fundida para formar un lingote de silicio y, en virtud de dicha adición de dicha cantidad predeterminada de dicho elemento, reducir la pérdida de rendimiento a nivel de un lingote, en virtud de la reducción del efecto de los diferentes coeficientes de segregación de boro y fósforo.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación comprende adicionalmente la etapa de preparar una carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene una resistividad inicial que varía entre aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 5,0  $\Omega\text{cm}$ .
- 25 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de evaluación se obtiene adicionalmente a partir de una determinación de la resistividad axial de una muestra de referencia de silicio metalúrgico mejorado y compensado.
- 30 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación comprende adicionalmente la etapa de preparar una carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene una resistividad por encima de aproximadamente 0,5  $\Omega\text{cm}$ .
- 35 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de preparación comprende adicionalmente la etapa de preparar una carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene una resistividad que varía entre aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 0,5  $\Omega\text{cm}$ .
- 40 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de adición comprende adicionalmente la etapa de añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una cantidad predeterminada de aluminio, en el que la carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene la resistividad inicial varía entre aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 0,5  $\Omega\text{cm}$ .
- 45 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha adición comprende adicionalmente la etapa de añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una cantidad predeterminada de aluminio y una cantidad predeterminada de fósforo, en el que la carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene la resistividad inicial es menos de aproximadamente 0,4  $\Omega\text{cm}$ .
- 50 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de adición comprende adicionalmente la etapa de añadir opcionalmente a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una combinación de aluminio y fósforo, en el que la carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene la resistividad inicial varía entre aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 0,5  $\Omega\text{cm}$ .
- 55 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha adición comprende adicionalmente la etapa de añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una cantidad predeterminada de galio.
- 60 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de adición comprende adicionalmente la etapa de añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una cantidad predeterminada de galio, en el que la carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene la resistividad inicial varía entre aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 0,5  $\Omega\text{cm}$ .
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha adición comprende adicionalmente la etapa de añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una cantidad predeterminada de galio y

una cantidad predeterminada de fósforo, en el que la carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene la resistividad inicial es menos de aproximadamente 0,4  $\Omega\text{cm}$ .

- 5 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de adición comprende adicionalmente la etapa de añadir opcionalmente a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una combinación de galio y fósforo, en el que la carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado que tiene la resistividad inicial varía entre aproximadamente 0,15  $\Omega\text{cm}$  y 0,5  $\Omega\text{cm}$ .
- 10 13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha adición comprende adicionalmente la etapa de añadir a dicha carga de alimentación de silicio metalúrgico mejorado y compensado una mezcla de una cantidad predeterminada de aluminio y una cantidad predeterminada de galio.
- 15 14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de realización comprende adicionalmente la etapa de producir un lingote de silicio que comprende una distribución de dopaje de tipo p básicamente uniforme en la totalidad de dicho lingote de silicio.
- 20 15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de realización comprende adicionalmente la etapa de producir un lingote de silicio que comprende un material de tipo p básicamente al 100% teniendo aproximadamente el 95% de dicho lingote de silicio una resistividad que varía entre 0,53  $\Omega\text{cm}$  y 0,76  $\Omega\text{cm}$ .
16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de realización comprende adicionalmente la etapa de producir un lingote de silicio que comprende un material de tipo p básicamente al 100% teniendo aproximadamente el 95% de dicho lingote de silicio una resistividad que varía entre 0,43  $\Omega\text{cm}$  y 0,98  $\Omega\text{cm}$ .
- 25 17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha etapa de reducción de la pérdida de rendimiento comprende adicionalmente reducir la pérdida de rendimiento a nivel de un lingote a aproximadamente el 5%.



**FIG. 1**

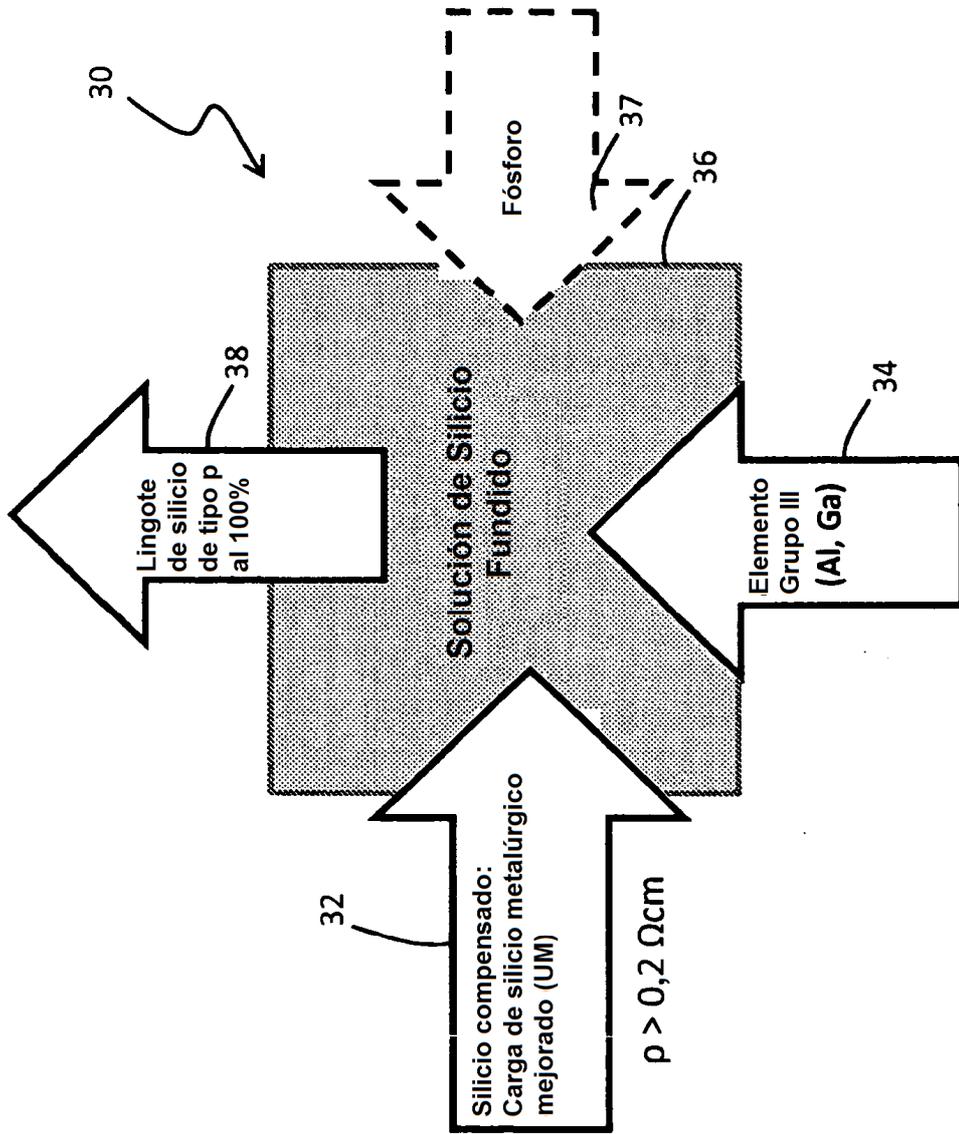


FIG. 2

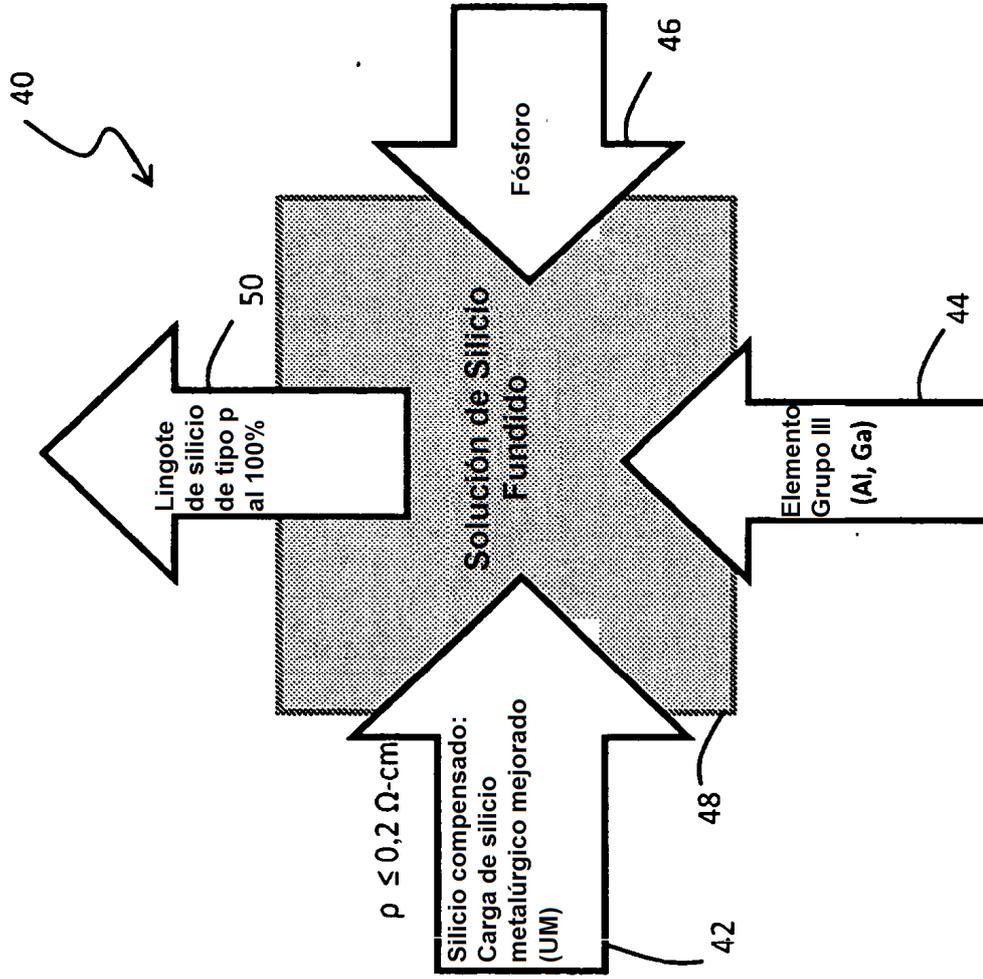


FIG. 3

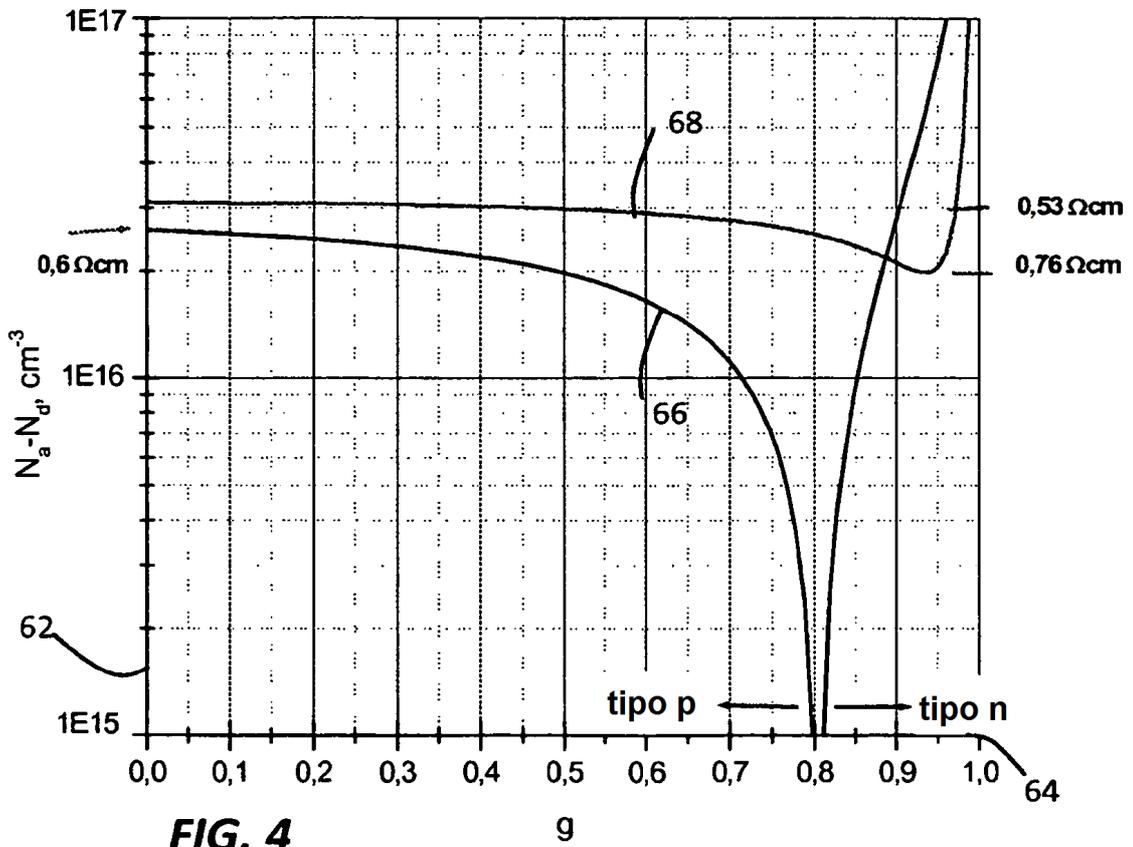


FIG. 4

60

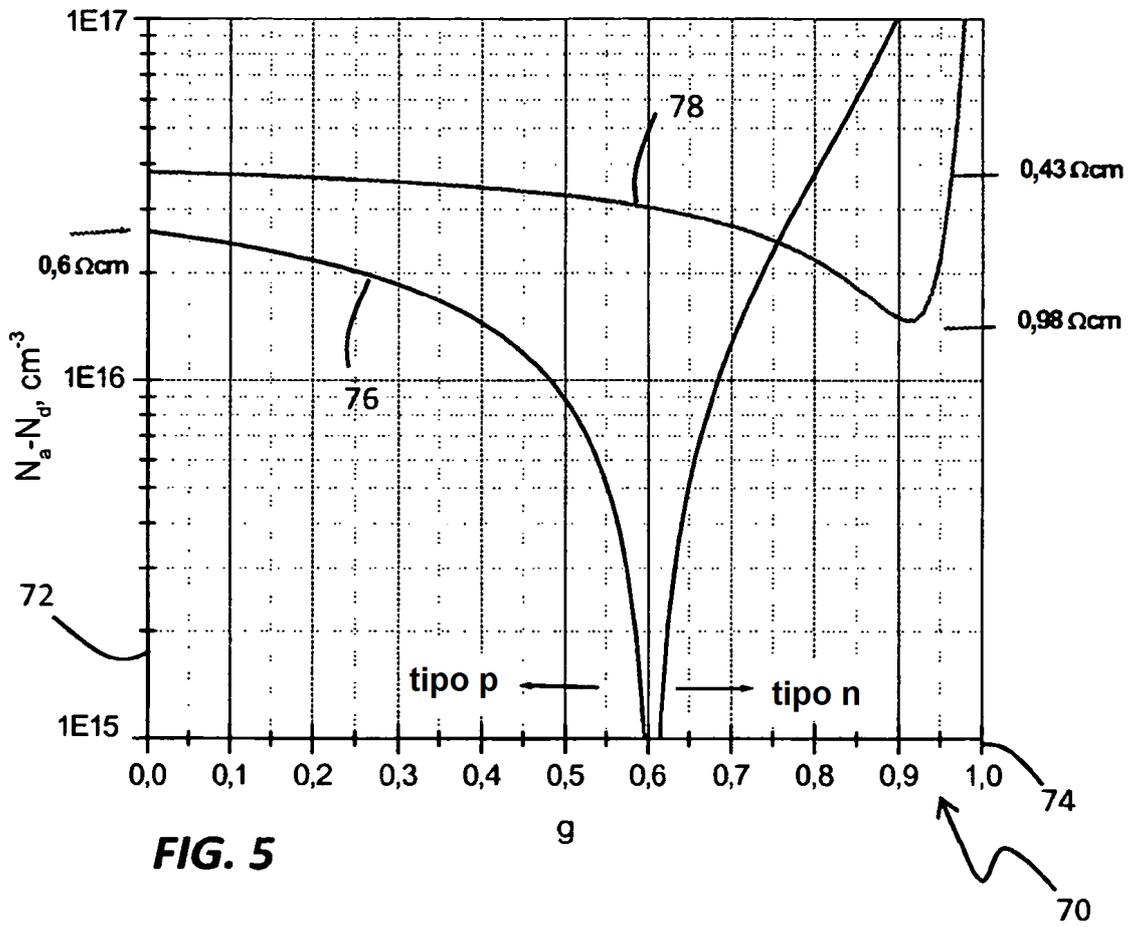


FIG. 5

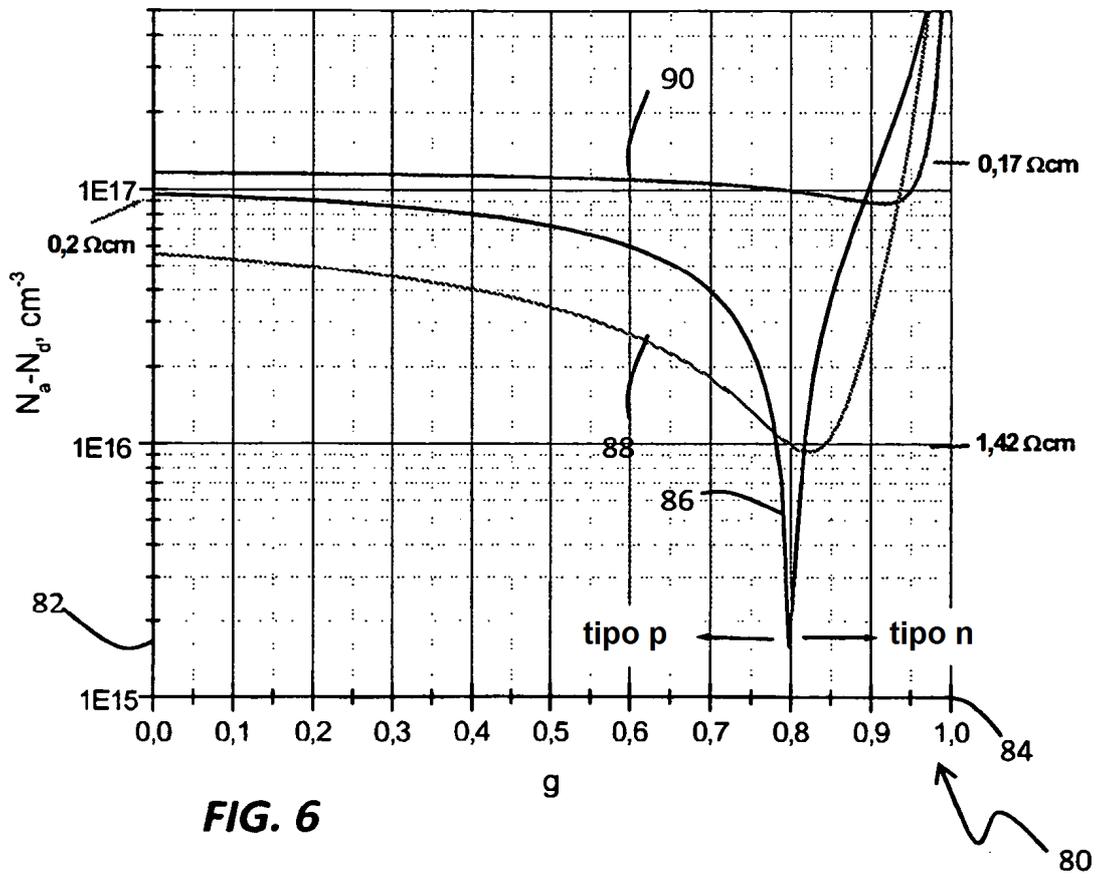


FIG. 6