

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 859**

51 Int. Cl.:  
**C30B 11/04** (2006.01)  
**C30B 13/10** (2006.01)  
**C30B 15/04** (2006.01)  
**C30B 29/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09180793 .3**  
96 Fecha de presentación: **28.12.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2208810**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **Procedimiento de solidificación de semiconductor con adición de cargas de semiconductor dopado en el transcurso de la cristalización**

30 Prioridad:  
**05.01.2009 FR 0950016**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**02.04.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**02.04.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT Á L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BATIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**Servant, Florence y  
Camel, Denis**

74 Agente/Representante:  
**Linage González, Rafael**

ES 2 377 859 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 de solidificación de semiconductor con adición de cargas de semiconductor dopado en el transcurso de la cristalización

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento de solidificación de semiconductor, principalmente de silicio, que permite controlar el dopaje del semiconductor durante su solidificación. La invención se aplica particularmente a la cristalización de silicio metalúrgico por vía líquida en forma de lingotes o de cintas que se utilizan para la realización de substratos de células fotovoltaicas.

10 **Estado de la técnica anterior**

Durante la solidificación dirigida de un semiconductor que contiene uno o varios dopantes, la concentración de los dopantes varía a lo largo de la dirección de cristalización debido a que la composición del sólido formado es diferente de la del líquido (acumulación de dopantes en el líquido en el caso más general). De manera más precisa, en caso de que exista una mezcla completa del líquido, la distribución de los dopantes en este lingote, según la dirección de cristalización, sigue la ley de Scheil-Gulliver que hace intervenir para cada tipo de dopante su coeficiente de reparto  $k = S_S/S_L$ , siendo  $S_S$  la solubilidad de la especie de dopante en el silicio sólido, y  $S_L$  la solubilidad de la especie de dopante en el silicio líquido (fundido). El boro y el fósforo tienen ambos una solubilidad en el silicio sólido más baja que en el silicio líquido, lo que se traduce en un coeficiente de reparto inferior a 1.

Para una especie dopante dada, la ley de Scheil-Gulliver se escribe de la forma siguiente:

$$20 \quad C_S = k \cdot C_{LO} \cdot (1 - f_S)^{k-1}$$

siendo:

$C_S$ : Concentración de la especie dopante en el semiconductor sólido cristalino;

$C_{LO}$ : Concentración inicial de la especie dopante en el semiconductor líquido;

$k$ : coeficiente de reparto de la especie dopante;

25  $f_S$ : fracción del semiconductor cristalizado con relación a la totalidad del semiconductor (sólido + líquido).

Esta variación de concentración conlleva una variación de las propiedades eléctricas, tal como la conductividad. Además, ello conduce a rechazar la parte superior del lingote donde la concentración aumenta de forma muy considerable, lo que reduce el rendimiento material del procedimiento.

30 Las células fotovoltaicas estándar actuales se realizan generalmente a partir de substratos procedentes de lingotes de silicio metalúrgico purificado. Este tipo de silicio contiene impurezas, y en particular especies dopantes, o dopantes, que aportan al silicio una cierta conductividad eléctrica.

Un semiconductor se califica como "compensado" cuando contiene a la vez dopantes aceptadores de electrones y dopantes donadores de electrones. La concentración de portadores libres en un semiconductor de ese tipo corresponde a la diferencia entre el número de electrones y el número de huecos aportados por los dopantes, que generalmente son boro (tipo p, es decir aceptador de electrones) y fósforo (tipo n, es decir donador de electrones) cuando el semiconductor es de silicio.

El coeficiente de reparto del fósforo,  $k_P$ , es igual a 0,35, y el coeficiente de reparto del boro,  $k_B$ , es igual a 0,8.

40 Durante la cristalización de un lingote de silicio de tipo p no compensado, este lingote incluye como única especie dopante el boro. La repartición de los átomos de boro en el lingote es bastante homogénea a través de la mayor parte de la altura del lingote puesto que, dado que el coeficiente de reparto del boro es igual a 0,8, este elemento se segrega poco en el silicio.

Pero, durante la realización de un lingote de silicio que contiene fósforo, es decir ya sea de silicio de tipo n compensado o no, o ya sea de silicio de tipo p compensado, dado que el fósforo se segrega más que el boro ( $k_P = 0,35$ ), la resistividad del lingote obtenido es por tanto no homogénea a lo largo de la altura del lingote de silicio.

45 Además, a nivel del comienzo (es decir, la parte que haya cristalizado en primer lugar) de un lingote de silicio compensado de tipo p, la concentración de boro es más importante que la concentración de fósforo. Dado que el fósforo se segrega mejor que el boro, el silicio se habrá solidificado, a partir de una cierta altura, de manera más rica en fósforo que en boro, dando lugar a un cambio de tipo de conductividad en el lingote. Una parte del lingote será por tanto inutilizable. Además, este efecto se va acentuado (cambio de tipo de conductividad aún más próximo al

comienzo del lingote) si la diferencia entre las concentraciones de boro y de fósforo al comienzo del lingote es baja, es decir cuando se desea obtener silicio de resistividad elevada, por ejemplo para la realización de células fotovoltaicas (resistividad superior a aproximadamente 0,1 ohm.cm). Este efecto se verá aún más acentuado si el silicio contiene mucho fósforo para una misma resistividad.

5 Aunque este cambio de tipo de conductividad no se observa en los lingotes de tipo n, puesto que la concentración de fósforo se mantiene siempre por encima de la concentración de boro, esta desviación entre estas concentraciones será más elevada en la parte alta del lingote que al comienzo del lingote, lo que se traduce en una resistividad no homogénea, que disminuye a lo largo de la altura del lingote.

10 Así, en todos los casos, una gran parte del lingote es inutilizable, ya sea en virtud de la resistividad no homogénea, o ya sea en virtud de un cambio del tipo de conductividad.

15 El documento WO 2007/001184 A1 describe un procedimiento de realización de lingote de semiconductor en el que, para reducir la falta de homogeneidad de la resistividad y re-posicionar el emplazamiento de cambio de conductividad en el lingote, estos dopantes de tipo n o p son añadidos en el curso del crecimiento cristalino del silicio. Aunque estas adiciones de dopantes permiten regular mejor el equilibrio entre las especies dopantes en el baño de semiconductor durante el crecimiento en comparación con un crecimiento sin adiciones que siga la ley de Scheil-Gulliver, el número total de especies dopantes resulta ser mucho más elevado que sin adición, lo que afecta a las propiedades eléctricas de los dispositivos realizados a partir del silicio cristalino obtenido, en particular la movilidad.

20 El documento US 2008/220544 A1 describe un procedimiento de solidificación de semiconductor que incluye las etapas de:

- formar un baño de semiconductor fundido a partir de una primera carga de semiconductor que incluye los dopantes,
- solidificar el semiconductor fundido,

25 y que incluye además, en el transcurso de la solidificación del semiconductor fundido, la puesta en práctica, en el transcurso de una parte del procedimiento de solidificación del semiconductor, de una o varias etapas de adición de una o varias cargas suplementarias, que incluyen igualmente dopantes, al baño de semiconductor fundido.

**Exposición de la invención**

30 Un objeto de la presente invención consiste en proponer un procedimiento que permita solidificar, por ejemplo una cristalización en forma de lingotes, un semiconductor según el tipo de conductividad deseada, y que tenga una conductividad homogénea a lo largo del semiconductor solidificado, todo ello evitando los cambios de tipo de conductividad en la totalidad o en una parte muy grande del semiconductor, y que no degrade las propiedades eléctricas de los dispositivos realizados a partir del semiconductor obtenido.

35 Un objeto de la presente invención consiste igualmente en proponer un procedimiento mejorado de cristalización dirigida de semiconductores dopados, en el que la variación de la densidad de portadores libres a lo largo de la dirección de cristalización sea, en todo o en parte del lingote, más baja que en los procedimientos convencionales sin adición en el transcurso de la cristalización, todo ello asegurando una variación de la densidad total de portadores libres más baja que cuando la variación de la densidad de portadores libres se corrige mediante una adición de dopantes puros.

40 Para ello, la presente invención propone un procedimiento de solidificación de semiconductor, que incluye al menos las etapas de:

- formar un baño de semiconductor fundido a partir de al menos una primera carga de semiconductor que incluya dopantes,
- solidificar el semiconductor fundido,

45 y que incluye además, en el transcurso de la solidificación del semiconductor fundido, la puesta en práctica, en el transcurso de al menos una parte del procedimiento de solidificación, de una o varias etapas de adición de una o varias cargas suplementarias del semiconductor, que incluyen igualmente dopantes, al baño de semiconductor fundido, reduciendo la variabilidad del valor del término:

50 
$$\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j$$

del semiconductor fundido del baño con relación a la variabilidad producida de forma natural por los valores de los coeficientes de reparto de las especies dopantes tales como:

55 
$$\left(\sum_{i=1}^n k_i C_a^i - \sum_{j=1}^m k_j C_a^j\right) < \left(\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j\right) \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i (1-k_i) C_L^i > \sum_{j=1}^m k_j (1-k_j) C_L^j$$

$$\left(\sum_{i=1}^n k_i C_a^i - \sum_{j=1}^m k_j C_a^j\right) > \left(\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j\right) \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i < \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j$$

y reduciendo la variabilidad del valor del término:

$$\sum_{i=1}^n k_i C_L^i + \sum_{j=1}^m k_j C_L^j$$

del semiconductor fundido del baño con relación a la variabilidad producida mediante adiciones de especies dopantes puras tales que:

$$\sum_{i=1}^n k_i C_a^i < \sum_{i=1}^n k_i C_L^i \text{ y } \sum_{j=1}^m k_j C_a^j < 2 \sum_{j=1}^{n+m} k_j C_L^j \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i > \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j;$$

$$\sum_{j=1}^m k_j C_a^j < \sum_{j=1}^m k_j C_L^j \text{ y } \sum_{i=1}^n k_i C_a^i < 2 \sum_{i=1}^{n+m} k_i C_L^i \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i < \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j;$$

siendo:

$C_L^i$ : concentración de dopantes i aceptadores de electrones en el baño de semiconductor fundido;

$C_L^j$ : concentración de dopantes j donadores de electrones en el baño de semiconductor fundido;

$C_a^i$ : concentración de dopantes i aceptadores de electrones en la o las cargas suplementarias añadidas;

$C_a^j$ : concentración de dopantes j donadores de electrones en la o las cargas suplementarias añadidas;

$k_i$ : coeficiente de reparto de los dopantes i aceptadores de electrones;

$k_j$ : coeficiente de reparto de los dopantes j donadores de electrones.

De ese modo, según la composición relativa entre los dopantes en el baño (rico en dopantes i aceptadores de electrones en el caso en que:

$$\sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i > \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j;$$

o rico en dopantes j donadores de electrones en el caso en que:

$$\sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i < \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j);$$

la dilución tendrá un efecto sobre la bajada de la variabilidad de la densidad de portadores libres si la composición de la carga añadida de especie dopante i,  $C_a^i$ , es tal que el primer sólido formado a partir de la misma tendría una densidad de portadores inferior a la del sólido formado por el baño sin las adiciones en un caso rico en dopantes aceptadores de electrones, o superior a la del sólido formado por el baño sin adiciones en un caso rico en dopantes donadores de electrones, es decir:

$$\left(\sum_{i=1}^n k_i C_a^i - \sum_{j=1}^m k_j C_a^j\right) < \left(\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j\right)$$

en el caso de rico en dopantes i aceptadores de electrones, o

$$\left(\sum_{i=1}^n k_i C_a^i - \sum_{j=1}^m k_j C_a^j\right) > \left(\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j\right)$$

en el caso de rico en dopantes j donadores de electrones.

La dilución tendrá también un efecto sobre el número total de portadores libres:  $\sum_{i=1}^n k_i C_a^i < \sum_{i=1}^n k_i C_L^i$  en el caso de un baño

rico en dopantes i aceptadores de electrones y  $\sum_{j=1}^m k_j C_a^j < \sum_{j=1}^m k_j C_L^j$  en el caso de un baño rico en dopantes j donadores de electrones.

Además, imponiendo las condiciones de que  $\sum_{j=1}^m k_j C_a^j < \sum_{i=1}^{n+m} k_i C_L^i$  cuando  $\sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i > \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j$ , y  $\sum_{i=1}^n k_i C_a^i < 2 \sum_{i=1}^{n+m} k_i C_L^i$

cuando  $\sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i < \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j$ , se limita así la concentración de dopantes de manera que se tenga siempre un

fenómeno de dilución. Dado que la velocidad de solidificación está directamente relacionada con las

concentraciones de adición, está por lo tanto igualmente limitada.

De ese modo, se seleccionan en principio al menos dos sub-cargas de composiciones medias diferentes en términos de concentraciones de dopantes. Se forma a continuación un baño de semiconductor haciendo que se funda una primera de las sub-cargas, por ejemplo en un crisol. Se inicia entonces la solidificación de esta primera sub-carga y a continuación, en el transcurso de la solidificación, se añade también la segunda sub-carga, preferentemente de forma continua a lo largo de la duración de la cristalización, al baño de semiconductor, aportando así dopantes al baño de semiconductor, pero realizando igualmente una dilución de estos dopantes dado que se aumenta la cantidad de silicio fundido en el baño.

La adición de silicio dopado y no de dopantes puros permite que no se vea afectada la movilidad de los portadores mayoritarios puesto que contrariamente a la técnica anterior, no se aumentan nada, o se aumentan poco, las concentraciones de dopantes en el baño de semiconductor fundido.

Este procedimiento permite compensar la adición de dopantes en el baño durante la solidificación (debido a segregación) mediante la adición de una cantidad de semiconductor no despreciable. En efecto, esta adición de semiconductor permite hacer que se reduzcan las concentraciones de dopantes por dilución de semiconductor en el baño, y con ello mantener el número total de portadores mayoritarios en el baño de semiconductor, correspondiente

al término  $\sum_{i=1}^n k_i C_L^i + \sum_{j=1}^m k_j C_L^j$ , a un nivel sensiblemente constante, que no degrada las propiedades eléctricas de los

dispositivos, por ejemplo de las células fotovoltaicas, realizadas a partir del semiconductor solidificado obtenido. Por ejemplo, el dopaje de la carga añadida en cantidad no despreciable puede incluir menos dopantes donadores de electrones que la carga inicial para una tasa de dopantes aceptadores de electrones dada, y esto con cualquiera que sea el tipo de conductividad de la carga. De ese modo, se añade sólo lo que se necesita de dopantes aceptadores de electrones gracias a esta dilución. Además, este procedimiento permite utilizar cargas recicladas para realizar esta solidificación.

De ese modo es posible obtener silicio solidificado no compensado de tipo p que presenta una variabilidad de su resistividad y del número de portadores libres inferior a alrededor del 10% sobre aproximadamente más del 90% de su altura. También es posible obtener silicio solidificado compensado de tipo p con una relación del número de dopantes aceptadores de electrones sobre el número de dopantes donadores de electrones comprendida entre 0,6 y 3, que presenta una variabilidad de resistividad inferior al 20% y una variabilidad del número total de portadores inferior a alrededor del 50% sobre aproximadamente más del 70% de su altura.

Este procedimiento permite por tanto aumentar asimismo el rendimiento material de la solidificación puesto que solamente una parte muy débil del semiconductor solidificado está descortezada dado que una parte muy grande del semiconductor solidificado presenta las propiedades eléctricas deseadas.

De forma más general, disponiendo de cargas de silicio heterogéneas en términos de dopaje, la invención permite solidificar lingotes de semiconductor de resistividad constante sobre una gran parte de su altura, a pesar del fenómeno de segregación de los dopantes (cualquiera que sea el dopante, incluso aunque sea distinto del boro y del fósforo).

La invención se aplica a cualquier tipo de procedimiento de solidificación de semiconductor, y en especial a cualquier tipo de procedimiento de cristalización por vía líquida.

El procedimiento expuesto en lo que antecede ha sido descrito de manera una general para un caso en que se utiliza uno o varios dopantes y donadores de electrones y uno o varios dopantes j aceptadores de electrones. En el caso de que solamente se utilice boro como dopante i aceptador de electrones y que solamente se utilice fósforo como dopante j donador de electrones, los índices n y m son entonces iguales a 1, y los parámetros de índice i corresponden entonces a los parámetros del boro ( $k_B, C_L^B, C_a^B$ ) y los parámetros de índice j corresponden entonces a los parámetros del fósforo ( $k_P, C_L^P, C_a^P$ ).

La o las cargas suplementarias de semiconductor pueden ser añadidas respetando las relaciones siguientes:

$$C_a^P = C_a^B \frac{(1 - k_P) C_L^P}{(1 - k_B) C_L^B} + C_L^P * \frac{(k_P - k_B)}{(1 - k_B)}, \text{ y}$$

$$\frac{dm_a}{dm_s} = \frac{C_L^B(1 - k_B)}{(C_L^B - C_a^B)} > 1 - k_P,$$

siendo:

$dm_a / dt$  : velocidad de adición en kg/s

$dm_s / dt$ : velocidad de cristalización en kg/s

De ese modo, respetando estas relaciones, la o las cargas suplementarias de semiconductor (son) añadidas a una velocidad de adición que conserva los valores de los términos  $k_B C_L^B$  y  $k_P C_L^P$  sensiblemente constantes en el transcurso de al menos una parte del procedimiento de solidificación.

La o las cargas suplementarias del semiconductor pueden ser aportadas con una velocidad de adición tal que:

5 
$$\frac{dm_a}{dm_S} < 1$$
, es decir, con una velocidad de adición inferior a la velocidad de cristalización, lo que corresponde a

concentraciones de dopantes añadidos tales que:

$$C_a^P < k_P C_L^P \text{ y } C_a^B < k_B C_L^B.$$

10 Una velocidad tal de adición permite en particular asegurar el fin de las adiciones con anterioridad a la finalización de la cristalización.

La o las cargas suplementarias del semiconductor pueden ser añadidas al baño de semiconductor en forma sólida, y a continuación pueden ser fundidas y mezcladas en el baño de semiconductor fundido.

15 La o las cargas suplementarias del semiconductor pueden ser añadidas al baño de semiconductor en forma líquida en el transcurso de al menos una parte del procedimiento de solidificación. En ese modo de realización preferente, esta adición en forma líquida se realiza de manera continua.

20 Cuando se añaden varias cargas suplementarias del semiconductor en el transcurso de la solidificación, se puede añadir una carga suplementaria de semiconductor cada vez que la masa del semiconductor solidificado aumenta a lo sumo en un 1% con relación a la masa total de semiconductor solidificado obtenido al final del procedimiento de solidificación.

Las etapas del procedimiento de solidificación pueden ser llevadas a cabo en un horno de tipo Bridgman, pudiendo el baño de semiconductor estar dispuesto en un crisol de dicho horno.

El horno puede incluir un recinto cerrado y bajo atmósfera de argón en la que esté dispuesto el crisol.

25 Cuando la o las cargas suplementarias de semiconductor son añadidas al baño de semiconductor en forma sólida, esta o estas adiciones pueden ser realizadas mediante un dispositivo de distribución que puede realizar igualmente un precalentamiento de la, o de las, cargas suplementarias de semiconductor.

En este caso, los instantes en los que se realizan la o las adiciones de la, o de las, cargas suplementarias de semiconductor pueden ser determinados a través de medios de comando del dispositivo de distribución.

30 La concentración de al menos un tipo de dopantes en la primera carga de semiconductor puede ser diferente de la concentración de este mismo tipo de dopantes en la o las cargas suplementarias de semiconductor.

La concentración de dopantes de un tipo de conductividad en la primera carga de semiconductor puede ser superior o igual a la concentración de dopantes de este mismo tipo de conductividad en la o las cargas suplementarias de semiconductor.

El semiconductor fundido puede ser solidificado en forma de lingote o de cinta.

### 35 Breve descripción de los dibujos

La presente invención podrá ser mejor comprendida con la lectura de la descripción de ejemplos de realización dados a título de ejemplo únicamente indicativo y en ningún caso limitativo, haciendo referencia a los dibujos anexos, en los que:

40 La Figura 1 representa un horno de tipo Bridgman en el que se lleva a cabo un procedimiento de solidificación de semiconductor, objeto de la presente invención, y

Las Figuras 2 a 4 representan curvas de simulación de concentraciones de dopantes y de resistividades a lo largo de los lingotes de silicio solidificados según un procedimiento objeto de la presente invención, y de lingotes de silicio solidificados según un procedimiento de la técnica anterior.

45 Las partes idénticas, similares o equivalentes de las diferentes Figuras descritas en lo que sigue llevan las mismas referencias numéricas con el fin de facilitar el paso de una Figura a otra.

Las diferentes partes representadas en las Figuras no son necesariamente según una escala uniforme, para hacer que las Figuras sean más legibles.

Las diferentes posibilidades (variantes y modos de realización) deben ser entendidas como no exclusivas las unas

respecto a las otras y pueden ser combinadas entre sí.

### Exposición detallada de modos de realización particulares

En primer lugar se va a hacer referencia a la Figura 1, la cual representa un horno 100 de tipo Bridgman, u horno de fusión por zonas, en el que se lleva a cabo un procedimiento de solidificación, denominado en este caso de cristalización, de un semiconductor.

El horno 100 incluye un crisol 102 destinado a recibir el semiconductor fundido 103 que se va a cristalizar. En la Figura 1, el semiconductor cristalizado 118 está asimismo dispuesto en el crisol 102, bajo el baño de semiconductor 103. El horno 100 incluye igualmente elementos de calentamiento 104, por ejemplo alimentados eléctricamente, dispuestos por encima del crisol 102 y contra la parte superior de las paredes laterales del crisol 102. Estos elementos de calentamiento 104 permiten hacer que se funda el semiconductor cuando éste es introducido en forma sólida en el crisol 102, y mantenerlo en forma fundida. El horno 100 incluye igualmente paredes laterales 106 térmicamente aislantes.

El horno 100 incluye un sistema de refrigeración 108 dispuesto bajo el crisol 102, que permite realizar la cristalización del semiconductor canalizando el flujo de calor hacia abajo (paralelamente al eje de crecimiento del semiconductor), y favorecer de ese modo el crecimiento de granos columnares en el semiconductor. Así, el semiconductor fundido 103 que está en el crisol 102 se cristaliza a medida que se aleja del fondo del crisol 102. El horno 100 incluye igualmente un recinto cerrado 112 que permite al semiconductor que va a cristalizar encontrarse en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo de argón.

El horno 100 incluye además un dispositivo de distribución 110 dispuesto por encima del crisol 102. Este dispositivo de distribución 110 permite añadir cargas suplementarias de semiconductor 120 al crisol 102, en el transcurso del proceso de cristalización del semiconductor. Las cargas suplementarias 120 son añadidas en este caso en forma sólida y tienen por ejemplo dimensiones inferiores a aproximadamente 10 cm, y con preferencia inferiores a aproximadamente 1 cm, con el fin de que estas cargas suplementarias puedan fundirse rápidamente en el baño de semiconductor 103. El dispositivo de distribución 110 se rellena con preferencia de acuerdo con el procedimiento de cristalización, gracias a uno de sus depósitos estancos que posee su propio sistema de bombeo y de inyección de argón. Además, este dispositivo de distribución 110 permite asimismo realizar un precalentamiento del semiconductor destinado a ser añadido al crisol 102 en el transcurso del procedimiento de solidificación.

En una variante, el semiconductor suplementario añadido en el transcurso del procedimiento de cristalización puede estar en forma líquida, siendo en este caso este semiconductor suplementario fundido fuera del baño de semiconductor, y a continuación añadido en forma de vertido continuo o discontinuo al baño de semiconductor.

Por último, el horno 100 incluye una varilla de sondeo 114, por ejemplo de sílice, instalada por encima del crisol 102 y que permite conocer la posición del frente de solidificación 116 del semiconductor, es decir, la frontera entre el semiconductor fundido 103 y el semiconductor cristalizado 118 en función del tiempo de cristalización.

Ahora se describe el procedimiento de cristalización del semiconductor que se lleva a cabo en el horno 100.

Una primera carga de semiconductor, por ejemplo de silicio, que incluye dopantes, está dispuesta en el crisol 102. Se hace entonces que funda esta primera carga de silicio gracias a los elementos de calentamiento 104, formando un baño de silicio fundido 103. En una variante, es igualmente posible verter directamente silicio fundido en el crisol 102. Se inicia entonces el proceso de cristalización del semiconductor fundido. Al cabo de un cierto tiempo de cristalización, se añade una pequeña cantidad de silicio precalentado gracias al dispositivo de distribución 110 situado por encima del baño de silicio fundido. Este silicio que llega al baño de silicio fundido en forma sólida, flota en la superficie del baño de silicio 103 debido a que su densidad es más baja que la del silicio fundido. Esta carga suplementaria de silicio se va a fundir a continuación y se va a mezclar en el baño de silicio 103 para ser cristalizada después. La adición de silicio va a ser también renovada con una cierta frecuencia con el fin de mantener una concentración de dopantes sensiblemente constante en el lingote cristalizado.

Eligiendo de manera adecuada las concentraciones de dopantes y las masas de las cargas de silicio utilizadas, así como los momentos en los que son añadidas las cargas suplementarias, se pueden conservar de ese modo los valores de los términos  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  y  $k_B C_L^B + k_P C_L^P$  en el baño de semiconductor fundido sensiblemente constantes a lo largo de todo, o en el curso de una gran parte, del procedimiento de cristalización.  $C_L^B$  y  $C_L^P$  corresponden respectivamente a las concentraciones de dopantes aceptadores y donadores de electrones en el semiconductor fundido que están en el crisol 102.  $k_B$  y  $k_P$  corresponden respectivamente a los coeficientes de reparto de estos dopantes aceptadores y donadores de electrones.

El reparto de cargas suplementarias de semiconductor puede ser realizado en una o varias veces en el transcurso del procedimiento de cristalización. Las diferentes cargas añadidas pueden tener en particular masas y/o concentraciones de dopantes diferentes, por ejemplo con un flujo de materia (cantidad de semiconductor añadido) a lo sumo igual al flujo de producción de la materia cristalizada.

Las diferentes cargas de semiconductor que se utilizan en este procedimiento de cristalización se eligen en función

de sus concentraciones de especies dopantes, de sus coeficientes respectivos de reparto, y de las propiedades finales deseadas para el semiconductor cristalizado (homogeneidad de composición y de propiedades eléctricas). La homogeneidad se optimiza mediante la elección del instante en el que se inicia el aporte complementario de semiconductor, y de la velocidad a la que se realiza esta aportación, pudiendo esta aportación ser continua o discontinua.

5 Todos estos parámetros se eligen en función de la resistividad y de la concentración de dopantes deseadas en el lingote de semiconductor cristalizado. En lo que sigue se describen los cálculos realizados que permiten elegir el tipo de cargas de semiconductor que se va a utilizar para realizar este procedimiento de cristalización.

10 Se elige en primer lugar la resistividad  $\rho_0$  del lingote que se desea obtener, cuyo valor depende del número de portadores libres  $n_a - n_d$ . Se tiene la relación:

$$\rho_0 = \frac{1}{|n_a - n_d| \times q \times \mu(T)} \quad (1)$$

siendo:

- 15 q: carga de un electrón
- $\mu$ : movilidad de los portadores mayoritarios
- $n_a - n_d$ : número de portadores mayoritarios

La movilidad  $\mu$ , cuyo valor depende de la densidad total de los portadores mayoritarios  $n_a + n_d$ , viene definida por la relación empírica siguiente:

$$\mu(T) = \mu_{\min} T_n^{\beta_1} + \frac{(\mu_{\max} - \mu_{\min}) T_n^{\beta_2}}{1 + \left( \frac{n_a + n_d}{N_{ref} T_n^{\beta_3}} \right)^{\alpha}} \quad (2)$$

20 siendo  $T_n$ : la temperatura normalizada a 300 °K. Las constantes utilizadas en esta relación dependen de la naturaleza de los portadores (electrón para el tipo n o hueco para el tipo p), y son iguales a los valores presentados en la tabla siguiente:

|            | Portadores Mayoritarios |              |                           |          | Temperatura |           |           |           |
|------------|-------------------------|--------------|---------------------------|----------|-------------|-----------|-----------|-----------|
|            | $\mu_{\max}$            | $\mu_{\min}$ | $N_{ref}(\text{cm}^{-3})$ | $\alpha$ | $\beta_1$   | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_4$ |
| Electrones | 1417                    | 60           | $9,64 \cdot 10^{16}$      | 0,664    | -0,57       | -2,2      | 2,4       | -0,146    |
| Huecos     | 470                     | 37,4         | $2,82 \cdot 10^{16}$      | 0,642    |             |           |           |           |

25 Los términos  $n_a$  y  $n_d$  representan el número de dopantes respectivamente aceptadores y donadores de electrones de átomos, y son asemeados respectivamente al número de átomos de boro y de fósforo en el silicio cristalizado. Para un volumen unitario, se puede considerar que las concentraciones de dopantes en el silicio cristalizado correspondientes a  $n_a$  y  $n_d$  son:

$$n_a = C_S^B = k_B C_L^B(t), \text{ y}$$

$$30 \quad n_d = C_S^P = k_P C_L^P = k_P C_L^P(t),$$

expresados en ppm.

Puesto que los coeficientes de reparto del boro y del fósforo son diferentes ( $k_B = 0,8$  y  $k_P = 0,35$ ), el valor del término  $n_a - n_d$  no es por tanto constante durante un procedimiento de cristalización que no incluya adición de cargas suplementarias de semiconductor en el transcurso de la cristalización. Esto se traduce durante un procedimiento de ese tipo en un enriquecimiento en fósforo del silicio líquido, repercutiéndose este enriquecimiento a continuación en el silicio cristalizado. Este enriquecimiento viene descrito por la ley de Scheil-Gulliver según la relación:

$$C_S^{i(g)} = k_B C_{LO}^i (1 - f_S)^{k-1} \quad (3)$$

siendo:

$i$  = la especie dopante ( $i = B$  o  $P$ )

$f_S$  = la fracción solidificada de semiconductor, y

$C_{LO}^i$  = la concentración inicial del líquido para la especie  $i$ .

5 Al realizar adiciones de cargas suplementarias de semiconductor que incluyen dopantes en el curso de la cristalización, se realiza una compensación del enriquecimiento en fósforo anteriormente descrito, gracias por ejemplo a la adición de silicio menos dopado en fósforo (o más dopado en boro) con el fin de conservar el valor del término  $na - nd$  o  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  más bajo que sin adición, y el valor del término  $na + nd$  o  $k_B C_L^B + k_P C_L^P$  más bajo con los ajustes de dopantes puros, en el baño de semiconductor durante la cristalización.

10 En función de las características de la primera carga utilizada o del baño líquido en el instante de la adición:

- masa ( $M_1$  o  $M_L$ ),

- concentraciones de dopantes ( $C_1^B, C_1^P$ ) o ( $C_L^B, C_L^P$ ),

y de las características deseadas para el semiconductor cristalizado:

- resistividad de partida  $\rho_0$ ,

15 - fluctuaciones de  $na - nd$  en el instante  $t$  debido a una adición de carga discontinua,

- deriva de  $na - nd$  entre dos alturas del lingote,

se eligen cargas suplementarias ( $C_a^B, C_a^P$ ) adaptadas, variables o constantes, para añadir en el transcurso del procedimiento, y una velocidad de adición con relación a la velocidad de cristalización ( $dm_a/dm_S$ ) variable o constante.

20 Para conocer la velocidad de adición y la concentración de la carga añadida en el instante  $t$ , se describe un balance de disolución en la parte líquida de silicio. Este balance de disolución se describe para los dos dopantes  $i = B, P$  como:

$$d(C_L^i m_L) = C_a^i dm_a - k_i C_L dm_S \quad (4)$$

-  $dm_a$ : masa añadida durante el tiempo  $dt$ ,

25 -  $C_a^i$ : concentración de la carga añadida de la especie  $i$ ,

-  $dm_S$ : masa solidificada durante el tiempo  $dt$ .

Las concentraciones se expresan en este caso en ppma (partes por millón en atómica).

Este balance significa que la variación del número de átomos de dopantes  $i$  en el líquido es igual al número de átomos de dopantes  $i$  aportados por la adición menos el número de átomos de dopantes  $i$  cristalizados en el intervalo de tiempo  $dt$ .

El término  $m_L(t)$  puede expresarse en función de las otras masas de semiconductor puestas en juego por medio de la ecuación:

$$m_L(t) = M_1 + m_a(t) - m_S(t) \quad (5)$$

siendo:

35  $M_1$ : la masa de la primera carga (constante)

$m_a(t)$ : la masa total de silicio añadida en el instante  $t$  (con el final de la adición  $t_f$ :  $m_a(t_f) = M_2$ )

$m_S(t)$ : la masa total de silicio cristalizado en el instante  $t$  (con el final de la adición  $t_f$ :  $m_S(t_f) = M_1 + M_2$ ).

A partir de las ecuaciones (4) y (5) expresadas en lo que antecede, es posible describir la variación en el líquido  $dC_L^i(t)$  en función de  $dm_S(t)$  y  $dm_a(t)$ :

$$40 \quad m_L(t) * dC_L^i(t) = C_L^i(t) * (1 - k_i) * dm_S(t) + (C_a^i - C_L^i) * dm_a(t) \quad (6)$$

Para proporcionar un valor de la variación de  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  para dos dopantes, se obtiene:

$$m_L(t) * d(k_B C_L^B - k_P C_L^P) = (k_B(1 - k_B) C_L^B - k_P(1 - k_P(1 - k_P) C_L^P)) dm_S - (k_B(C_L^B - C_a^B) - k_P(C_L^P - C_a^P)) * dm_a \quad (7)$$

El primer término representa la variación  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  aportada por la ley de Scheil para una cierta masa líquida  $m_L$  correspondiente al caso sin adiciones. El segundo término representa la variación de  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  aportada por las adiciones de silicio dopadas. Para apreciar una mejora con relación al caso sin adiciones, este segundo término debe ser positivo si se tiene un baño rico en boro ( $(k_B(1 - k_B)C_L^B - k_P(1 - k_P)C_L^P) > 0$ ) o negativo si el baño es rico en fósforo ( $(k_B(1 - k_B)C_L^B - k_P(1 - k_P)C_L^P) < 0$ ).

5

La velocidad de adición óptima que se deduce vale:  $dm_a(t) = \frac{C_L^B(t)k_S(1 - k_B) - C_L^P(t)k_P(1 - k_P)}{(k_B(C_L^B - C_a^B) - k_P(C_L^P - C_a^P))} * dm_S$

en el caso en que  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  se mantiene constante.

10 El mismo balance (6) permite establecer la variación de valor del término  $k_B C_L^B + k_P C_L^P$  y compararla con una misma variación de  $k_B C_L^B - k_P C_L^P$  en el caso de adición con dopantes puros, y se deduce que:  $C_a^P < C_L^P$  en el caso de un baño rico en fósforo, y que  $C_a^B < C_L^B$  en el caso de un baño rico en boro.

En el caso de que mantenga constante  $k_B C_L^B + k_P C_L^P$  a lo largo de toda la cristalización, estos términos son siempre iguales a  $k_B C_1^B$  y  $k_P C_1^P$ . La ecuación (6) se escribe entonces para cada especie i:

15 
$$\frac{dm_a(t)}{dm_S(t)} = \frac{C_i^i(t) * (1 - k_i)}{(C_i^i - C_a^i)}$$

con una velocidad de adición con relación a la velocidad de cristalización constante e inferior a 1 para acabar las adiciones antes de la cristalización.

20 La concentración de la carga añadida debe entonces satisfacer la relación:

$$C_a^P = C_a^B \frac{(1 - k_P)C_1^P}{(1 - k_B)C_1^B} + C_1^P * \frac{(k_P - k_B)}{(1 - k_B)}$$

con una velocidad de adición de:

25 
$$\frac{dm_a}{dm_S} = \frac{C_L^B(1 - k_B)}{(C_L^B - C_a^B)} > 1 - k_P$$

En este caso, la masa de las cargas totales añadidas es de:

30 
$$\frac{M_2}{M_1 + M_2} = \frac{C_L^B(1 - k_B)}{(C_L^B - C_a^B)}$$

preferentemente repartidas en cargas de cantidades muy pequeñas.

Ahora se va a describir un primer ejemplo de realización de un lingote de silicio no compensado de tipo p, es decir, que solamente incluye como especie dopante el boro, y de resistividad deseada igual a alrededor de 3,32 ohm.cm.

35 La carga fundida inicialmente es silicio microelectrónico dopado únicamente con boro, con una concentración de 0,04 ppmw (es decir,  $5,12 \times 10^{15}$  átomos /cm<sup>3</sup>). La masa de la primera carga es igual a la mitad de la masa final del lingote. Las cargas suplementarias que se añaden al baño de silicio en el transcurso del procedimiento de cristalización son a base de silicio del mismo origen electrónico, asimismo dopadas únicamente con boro, pero teniendo una concentración de 0,004 ppmw. La masa total de estas cargas suplementarias representa la mitad de la masa final del lingote.

40

Las adiciones de cargas suplementarias se hacen cada vez que la masa del semiconductor cristalizado aumenta aproximadamente un 0,2% con relación a la masa total cristalizada de semiconductor obtenida al final del procedimiento de cristalización. Estas adiciones comienzan tras el inicio de la cristalización.

45 La curva 200 de la Figura 2 representa la concentración de boro en el silicio cristalizado (eje vertical de la derecha) en función de la altura del lingote (eje horizontal, con una escala normalizada). Así, se observa que el lingote obtenido presenta una concentración de boro constante e igual a aproximadamente  $4,2 \times 10^{15}$  átomos/cm<sup>3</sup> sobre la altura total del lingote. De manera análoga, la curva 202 de la Figura 2 representa la resistividad del silicio cristalizado (eje vertical de la izquierda) en función de la altura del lingote. Se aprecia sobre esta curva 202 que el lingote obtenido presenta una resistividad constante e igual a alrededor de 3,32 ohm.cm sobre toda la altura del lingote.

50

Por comparación, la curva 204 representa la concentración de boro en un lingote de silicio obtenido por cristalización de una carga fundida de naturaleza similar a la de la carga inicial anteriormente descrita, pero sin realizar adición de cargas suplementarias en el transcurso de la cristalización del silicio, en función de la altura del lingote. En esta

curva 204 se aprecia que la concentración de boro aumenta en función de la cristalización puesto que el boro se segrega durante la cristalización siguiendo la ley de Scheil-Gulliver. La curva 206 representa la resistividad del silicio cristalizado en función de la altura de este lingote. Se aprecia en esta curva que la resistividad de este lingote cae hacia cero cuando se acaba la cristalización, hacia la parte de la cima del lingote.

5 El lingote obtenido al realizar regularmente adiciones de cargas suplementarias durante la cristalización del silicio puede ser por tanto utilizado en toda su longitud para realizar substratos, por ejemplo destinados a la realización de células fotovoltaicas. Por el contrario, si se desea realizar substratos de resistividad comprendida entre aproximadamente 3,32 ohm.cm y 2,6 ohm.cm, es decir con una variación de un 20% con relación al valor óptimo de 3,32 ohm.cm, a partir del lingote realizado sin las adiciones de cargas suplementarias, solamente se podrá utilizar el 68% del lingote. Si se tolera una variación del 10% sobre el valor de la resistividad, solamente se podrá utilizar el 43% de este lingote. Por último, si se tolera una variación de un 5% sobre el valor de la resistividad, solamente se podrá utilizar un 24% del lingote para la realización de estas obleas, mientras que se puede utilizar la totalidad del lingote cristalizado con adiciones de cargas.

10 Ahora se va a describir un segundo ejemplo de realización de un lingote de silicio no compensado de tipo n, es decir que solamente contiene fósforo como especie dopante, y de resistividad deseada igual a aproximadamente 4,89 ohm.cm.

15 La carga fundida inicialmente es de silicio microeléctrico dopado únicamente con fósforo con una concentración de 0,05 ppmw (es decir,  $2,28^{E15}$  átomos/cm). La masa de la primera carga es igual a alrededor de la mitad de la masa final del lingote. Las cargas suplementarias que son añadidas al baño de silicio en el transcurso del procedimiento de cristalización son a base de silicio del mismo origen electrónico, asimismo dopado únicamente con fósforo, pero teniendo una concentración igual a 0,005 ppmw. La masa total de estas cargas suplementarias representa la mitad de la masa final del lingote.

20 Las adiciones de cargas suplementarias se hacen cada vez que la masa del semiconductor cristalizado aumenta en alrededor de un 0,2% con relación a la masa total cristalizada de semiconductor obtenida al final del procedimiento de cristalización. En este ejemplo, estas adiciones comienzan cuando ha cristalizado ya alrededor de un 10% del lingote.

25 La curva 300 de la Figura 3 representa la concentración de boro en el silicio cristalizado (eje vertical de la derecha) en función de la altura del lingote (eje horizontal, con una escala normalizada). Así, se observa que el silicio cristalizado obtenido presenta una concentración de boro que aumenta a nivel de los primeros 10% del lingote, es decir, cuando no se realiza ninguna adición de cargas suplementarias, y después se vuelve constante hasta aproximadamente el 85% de la altura del lingote cuando se realizan las adiciones de cargas suplementarias. De forma análoga, la curva 302 de la Figura 3 representa la resistividad del silicio cristalizado (eje vertical de la izquierda) en función de la altura del lingote. Se observa sobre esta curva 302 que el silicio cristalizado obtenido presenta una resistividad que baja en los primeros 10% del lingote, y a continuación se vuelve constante e igual a aproximadamente 4,89 ohm.cm hasta alrededor del 85% de la altura del lingote.

30 Por comparación, la curva 304 representa la concentración de fósforo en un lingote de silicio obtenido por cristalización de una carga fundida de silicio microelectrónico dopado con fósforo a una concentración de 0,0578 ppmw, pero sin realizar adición de cargas suplementarias en el transcurso de la cristalización del lingote, en función de la altura del lingote. Sobre esta curva 304, se observa que la concentración de fósforo en el silicio cristalizado cae a todo lo largo del lingote puesto que el fósforo se segrega durante la cristalización siguiendo la ley de Scheil-Gulliver. La curva 306 representa la resistividad del silicio en función de la altura de este lingote. Se aprecia en esta curva que la resistividad de este lingote cae hacia cero a lo largo de toda la cristalización.

35 Si se desea realizar substratos de resistividad que varíen a lo sumo un 20% con relación al valor óptimo de 4,89 ohm.cm, a partir del lingote obtenido con las adiciones de cargas suplementarias, se podrá utilizar el 91% del lingote. Comparativamente, solamente un 30% del lingote realizado sin las adiciones de cargas suplementarias podrá en ese caso ser utilizado. Si se tolera una variación de un 10% sobre el valor de la resistividad, entonces solamente se podrá utilizar un 85% del lingote realizado con las adiciones, frente a alrededor de un 15% del lingote realizado sin las adiciones. Por último, si se tolera una variación de un 5% sobre el valor de la resistividad, se podrá utilizar un 81% del lingote obtenido con adiciones, mientras que solamente se podrá utilizar un 8% del lingote realizado sin las adiciones.

40 En el ejemplo descrito anteriormente, las adiciones de cargas suplementarias se realizan con preferencia cuando ha cristalizado ya alrededor de un 10% de la altura total del lingote, puesto que estos primeros 10% del lingote están generalmente descortezados. En una variante, es igualmente posible que las adiciones de cargas suplementarias se realicen desde el comienzo de la cristalización, pero deteniéndolas cuando haya cristalizado alrededor de un 90% de la altura total del lingote.

45 Ahora se va a describir un tercer ejemplo de realización de un lingote de silicio compensado de tipo p, es decir que incluye a la vez boro y fósforo con un índice boro fijo igual a alrededor de 2 ppmw, y de resistividad deseada igual a alrededor de 0,63 ohm.cm.

La carga fundida inicialmente es de silicio de origen metalúrgico purificado dopado con boro a una concentración de 2 ppmw y con fósforo a una concentración de 9,5 ppmw. Esta primera carga pesa aproximadamente la mitad de la misma final del lingote. Las cargas suplementarias que son añadidas al baño de silicio en el transcurso del procedimiento de cristalización son a base de silicio de igual origen metalúrgico, asimismo dopado con boro a una concentración de 2 ppmw, pero teniendo una concentración de fósforo de 2 ppmw. La masa total de estas cargas suplementarias representa la mitad de la masa final del lingote.

Las adiciones de cargas suplementarias se hacen cada vez que la masa del semiconductor cristalizado aumenta alrededor de un 0,2% con relación a la masa total solidificada de semiconductor obtenida al final del procedimiento. En este ejemplo, estas adiciones comienzan cuando ha cristalizado ya alrededor de un 10% del lingote.

La curva 400 de la Figura 4 representa la concentración total de portadores mayoritarios na + nd en el silicio cristalizado (eje vertical de la derecha) en función de la altura del lingote (eje horizontal, con una escala normalizada). Así, se aprecia que esta concentración obtenida aumenta de forma relativamente débil en función de las adiciones de estas cargas al baño, hasta alrededor de un 85% de la altura del lingote. De manera análoga, la curva 402 de la Figura 4 representa la resistividad del silicio cristalizado (eje vertical de la izquierda) en función de la altura del lingote. Se aprecia en esta curva 402 que el lingote obtenido presenta una resistividad que aumenta sobre los primeros 10% del lingote, y a continuación se vuelve relativamente constante en torno a un valor de 0,63 ohm.cm gracias a las adiciones de las cargas suplementarias, hasta aproximadamente un 85% de la altura del lingote. Una divergencia de tipo de conductividad tiene lugar de forma brusca a aproximadamente un 92% de la altura total del lingote de silicio en función de las diferencias de los coeficientes de reparto del fósforo y del boro, segregándose mejor el fósforo que el boro. Los últimos 8% del lingote son por tanto de tipo n.

Por comparación, la curva 404 representa la concentración total de portadores mayoritarios na + nd en un lingote de silicio obtenido por cristalización de una carga fundida de silicio de naturaleza metalúrgica purificado dopado con boro a una concentración de 2 ppmw y con fósforo a una concentración de 10,42 ppmw, pero sin realizar adición de cargas suplementarias en el transcurso de la cristalización de silicio, en función de la altura del lingote. En esta curva 404, se aprecia que la concentración na + nd aumenta a lo largo de toda la cristalización puesto que el fósforo y el boro se segregan durante la cristalización siguiendo la ley de Scheil-Gulliver. La curva 406 representa la resistividad del silicio cristalizado en función de la altura de este lingote. Se aprecia en esta curva que la resistividad de este silicio varía mucho y tiende al infinito hacia el 39,5% de la altura del lingote para divergir a continuación y cambiar de tipo de conductividad (tipo n).

Si se desea realizar substratos de resistividad que varíe a lo sumo un 20% con relación al valor óptimo de 0,63 ohm.cm, a partir del lingote realizado con las adiciones de cargas suplementarias, se podrá utilizar alrededor de un 85% del lingote. En comparación, solamente un 9% del lingote realizado sin las adiciones de cargas suplementarias podría ser utilizado en este caso. Si se tolera una variación de un 10% sobre el valor de la resistividad, entonces se podrá utilizar alrededor de un 81% del lingote realizado con las adiciones, frente a alrededor de un 5% del lingote realizado sin las adiciones. Por último, si se tolera una variación de un 5% sobre el valor de la resistividad, se podrá utilizar alrededor de un 44% del lingote realizado con adiciones de cargas suplementarias, mientras que solamente se podrá utilizar un 3% de un lingote realizado sin las adiciones.

Ahora se va a describir un cuarto ejemplo de realización de un lingote de silicio compensado de tipo p, es decir que incluye a la vez boro y fósforo con un índice de boro igual a alrededor de 1 ppmw, y de resistividad deseada igual a alrededor de 0,62 ohm.cm.

La carga fundida inicialmente es de silicio de origen metalúrgico purificado dopado con boro a una concentración igual a alrededor de 1 ppmw (es decir,  $1,3^{E17}$  átomos/cm<sup>3</sup>) y con fósforo a una concentración igual a alrededor de 4 ppmw (es decir,  $1,82^{E17}$  átomos/cm<sup>3</sup>). Ésta pesa aproximadamente la mitad de la masa final del lingote. Las cargas suplementarias que se añaden al baño de silicio en el transcurso del procedimiento de cristalización son a base de silicio de igual origen metalúrgico, asimismo dopado con boro a una concentración igual a alrededor de 1 ppmw, pero teniendo una concentración de fósforo igual a alrededor de 2 ppmw. La masa total de estas cargas suplementarias representa aproximadamente la mitad de la masa final del lingote.

Las adiciones de las cargas suplementarias se hacen cada vez que la masa del semiconductor cristalizado aumenta alrededor de un 0,2% en relación a la masa total del semiconductor cristalizado obtenido al final del procedimiento de cristalización. En este ejemplo, estas adiciones comienzan cuando ha cristalizado ya alrededor de un 10% del lingote.

En ese caso, el cambio de tipo de conductividad tiene lugar a alrededor de un 86% de la altura total del lingote. En comparación, realizando un lingote sin adiciones de cargas suplementarias durante la cristalización a partir de una carga de silicio metalúrgico purificado dopado con boro a una concentración igual a aproximadamente 1 ppmw y con fósforo a una concentración igual a aproximadamente 4,35 ppmw, se observa entonces un cambio de tipo de conductividad a alrededor de un 59,5% de la altura del lingote.

Si se desea realizar substratos de resistividad que varíe a lo sumo en un 20% con relación al valor óptimo de 0,62 ohm.cm, a partir del lingote realizado con adiciones de cargas suplementarias, se podrá utilizar alrededor de un 73%

5 del lingote. En comparación, solamente se podría utilizar en este caso un 18% del lingote realizado sin las adiciones de cargas suplementarias. Si se tolera una variación de un 10% sobre el valor de la resistividad, entonces se podrá utilizar alrededor de un 68% del lingote realizado con las adiciones, en contra de alrededor de un 11% del lingote realizado sin las adiciones. Por último, si se tolera una variación de un 5% sobre el valor de la resistividad, se podrá utilizar alrededor de un 64% del lingote realizado con las adiciones, mientras que solamente se podría utilizar un 6% del lingote realizado sin las adiciones.

10 En los ejemplos tercero y cuarto anteriores, se pone de relieve que cuanto más boro contenga la carga de partida, más aumenta la concentración de fósforo necesaria para conservar la misma resistividad. Este procedimiento es por tanto más interesante cuanto más se disponga de cargas ricas en boro (y por tanto ricas en fósforo para una misma resistividad). Por ejemplo, con una carga inicial de concentración de boro igual a alrededor de 4 ppmw y una resistividad comparable de 0,63 ohm.cm, esta primera carga tendrá entonces una concentración igual a alrededor de 22,8 ppmw de fósforo. En ese caso, la transición de tipo n se hará hacia el 27% del lingote. La adición de las cargas suplementarias con 4 ppmw de boro y 4 ppmw de fósforo permitirá pasar de tipo n de manera bastante brusca a un 91% del lingote, sabiendo que el valor de resistividad anterior a la transición a un 90% del lingote es de 0,67 ohm.cm

15

**REIVINDICACIONES**

1.- Procedimiento de solidificación de semiconductor, que incluye al menos las etapas de:

- 5 - formar un baño de semiconductor fundido (103) a partir de al menos una primera carga de semiconductor que incluye dopantes,
- solidificar el semiconductor fundido (103),

y que incluye además, en el transcurso de la solidificación del semiconductor fundido (103), la realización, en el curso de al menos una parte del procedimiento de solidificación, de una o varias etapas de adición de una o varias cargas suplementarias (120) del semiconductor, que incluyen asimismo dopantes, al baño de semiconductor (103)

10 rebajando la variabilidad del valor del término  $\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j$  del semiconductor fundido del baño (103) con relación a la variabilidad realizada de forma natural por los valores de los coeficientes de reparto de las especies dopantes de tal modo que:

15 
$$\left(\sum_{i=1}^n k_i C_a^i - \sum_{j=1}^m k_j C_a^j\right) < \left(\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j\right) \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i > \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j$$

20 
$$\left(\sum_{i=1}^n k_i C_a^i - \sum_{j=1}^m k_j C_a^j\right) > \left(\sum_{i=1}^n k_i C_L^i - \sum_{j=1}^m k_j C_L^j\right) \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i < \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j$$

y rebajando la variabilidad del valor del término  $\sum_{i=1}^n k_i C_L^i + \sum_{j=1}^m k_j C_L^j$  del semiconductor fundido del baño (103) con relación a la variabilidad realizada mediante las adiciones de especies dopantes puras de tal modo que:

25 
$$\sum_{i=1}^n k_i C_a^i < \sum_{i=1}^n k_i C_L^i \text{ y } \sum_{j=1}^m k_j C_a^j < 2 \sum_{j=1}^{n+m} k_j C_L^j \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i > \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j;$$

30 
$$\sum_{j=1}^m k_j C_a^j < \sum_{j=1}^m k_j C_L^j \text{ y } \sum_{i=1}^n k_i C_a^i < 2 \sum_{i=1}^{n+m} k_i C_L^i \text{ si } \sum_{i=1}^n k_i(1-k_i) C_L^i < \sum_{j=1}^m k_j(1-k_j) C_L^j;$$

siendo:

- $C_L^i$ : concentración de dopantes i aceptadores de electrones en el baño de semiconductor fundido (103);
- $C_L^j$ : concentración de dopantes j donadores de electrones en el baño de semiconductor fundido (103);
- 35  $C_a^i$ : concentración de dopantes i aceptadores de electrones en la o las cargas suplementarias (120) añadidas;
- $C_a^j$ : concentración de dopantes j donadores de electrones en la o las cargas suplementarias (120) añadidas;
- $k_i$ : coeficiente de reparto de los dopantes i aceptadores de electrones;
- $k_j$ : coeficiente de reparto de los dopantes j donadores de electrones.

40 2.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según la reivindicación 1, en el que los dopantes i aceptadores de electrones son átomos de boro y los dopantes j donadores de electrones son átomos de fósforo.

3.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según la reivindicación 2, en el que la o las cargas suplementarias (120) de semiconductor (son) añadidas respetando las relaciones siguientes:

45 
$$C_a^P = C_a^B \frac{(1-k_P)C_L^P}{(1-k_B)C_L^B} + C_L^P * \frac{(k_P-k_B)}{(1-k_B)}, \text{ y}$$

$$\frac{dm_a}{dm_S} = \frac{C_L^B(1-k_B)}{(C_L^B - C_a^B)} > 1 - k_P,$$

siendo:

- 50  $dm_a / dt$  : velocidad de adición en kg/s
- $dm_S / dt$ : velocidad de cristalización en kg/s

4.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según la reivindicación 3, en el que la o las cargas

suplementarias (120) de semiconductor (son) aportadas a una velocidad de adición inferior a la velocidad de cristalización, verificando que:

$$C_a^P < k_P C_L^P \text{ y } C_a^B < k_B C_L^B.$$

- 5 5.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la o las cargas suplementarias (120) del semiconductor (son) añadidas al baño de semiconductor (103) en forma sólida, y a continuación (son) fundidas y mezcladas en el baño de semiconductor fundido (103).
- 6.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la o las cargas suplementarias (120) del semiconductor son añadidas al baño de semiconductor (103) en forma líquida en el transcurso de al menos una parte del procedimiento de solidificación.
- 10 7.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, cuando varias cargas suplementarias (120) del semiconductor son añadidas en el curso de la solidificación, se añade una carga suplementaria (120) de semiconductor cada vez que la masa del semiconductor solidificado (118) aumenta a lo sumo un 1% con relación a la masa total de semiconductor solidificado obtenida al final del procedimiento de solidificación.
- 15 8.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, siendo las etapas de dicho procedimiento de solidificación llevadas a cabo en un horno (100) de tipo Bridgman, estando el baño de semiconductor (103) dispuesto en un crisol (102) de dicho horno (100).
- 9.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según la reivindicación 8, en el que el horno (100) incluye un recinto cerrado (112) y bajo atmósfera de argón en el que está dispuesto el crisol (102).
- 20 10.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, en el que, cuando la o las cargas suplementarias de semiconductor (120) (son) añadidas al baño de semiconductor (103) en forma sólida, esta o estas adiciones se realizan por medio de un dispositivo de distribución (110) que realiza asimismo un precalentamiento de la o las cargas suplementarias de semiconductor (120).
- 25 11.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según la reivindicación 7, en el que los instantes en los que se realizan la o las adiciones de la o las cargas suplementarias de semiconductor (120) se determinan a través de medios de comando del dispositivo de distribución (110).
- 12.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de al menos un tipo de dopantes en la primera carga de semiconductor es diferente de la concentración de ese mismo tipo de dopantes en la o las cargas suplementarias de semiconductor (120).
- 30 13.- Procedimiento de solidificación de semiconductor según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el semiconductor fundido solidifica en forma de un lingote o de una cinta.

35

40

45

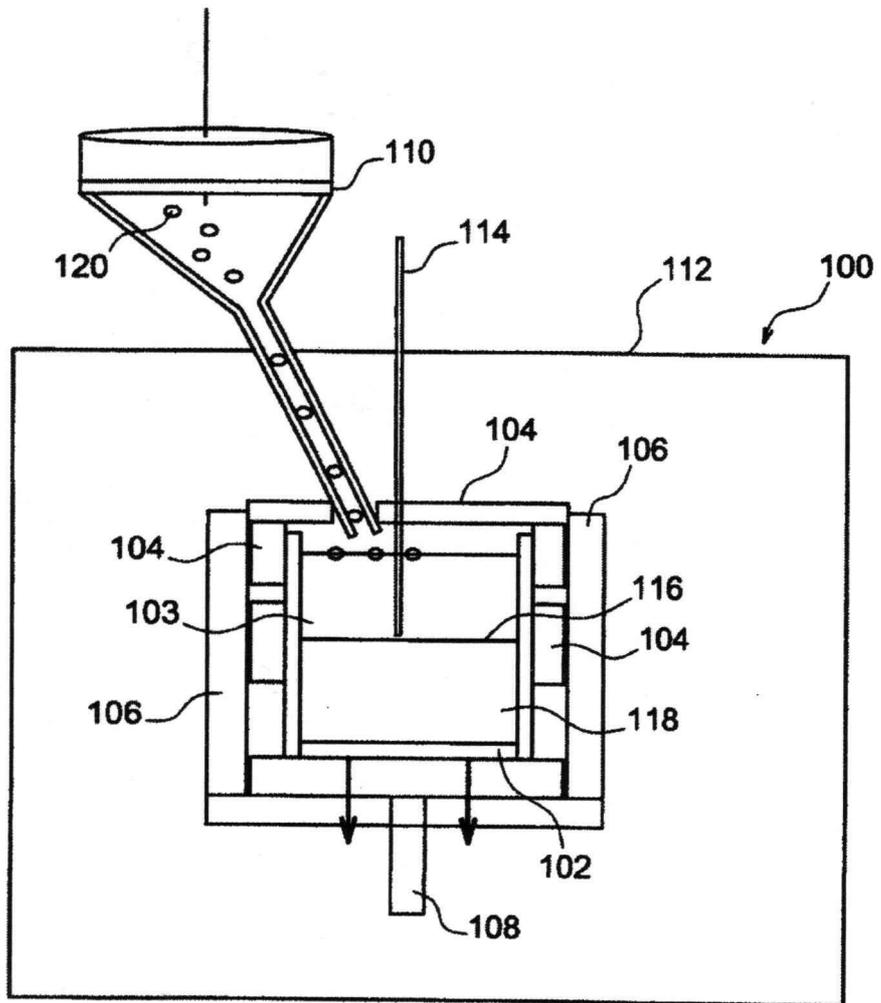


FIG. 1

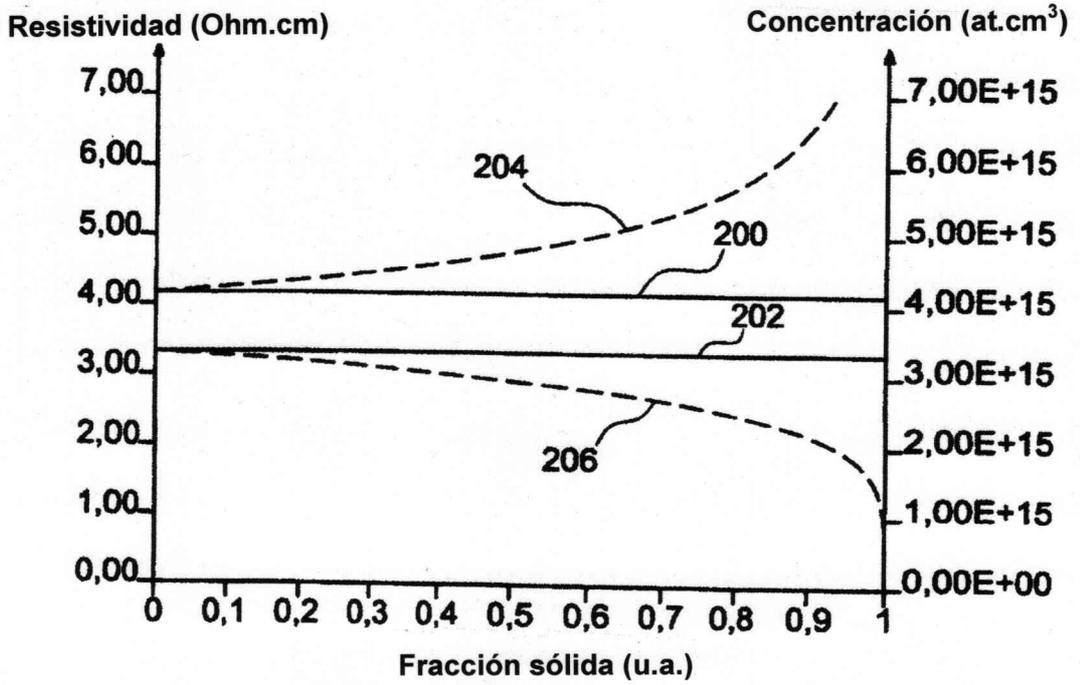


FIG. 2

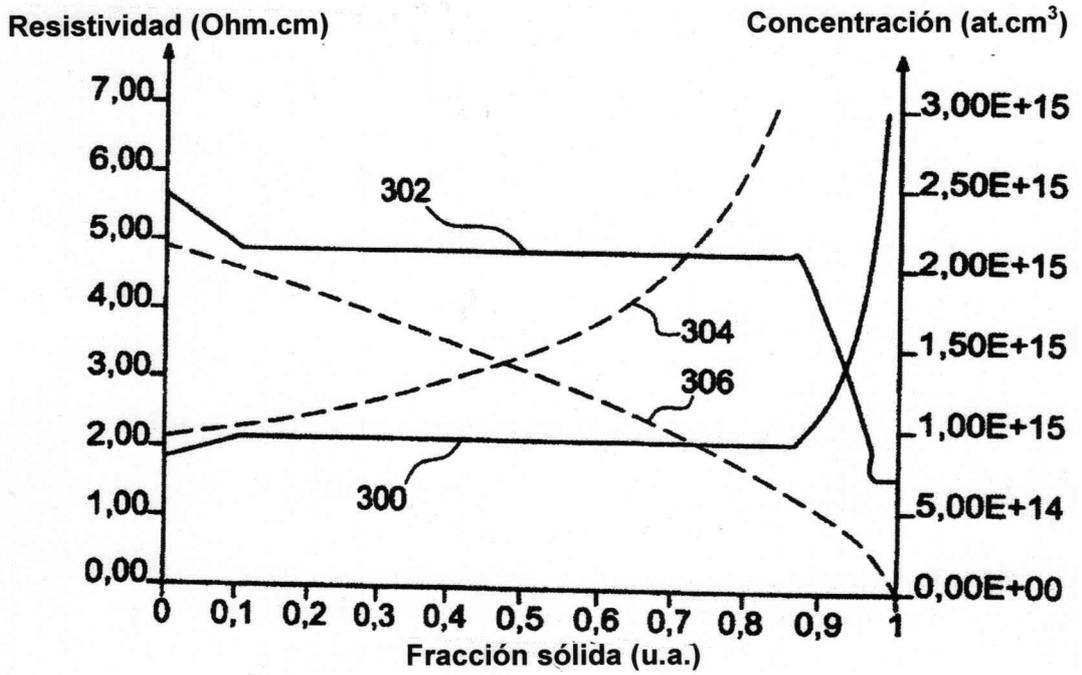


FIG. 3

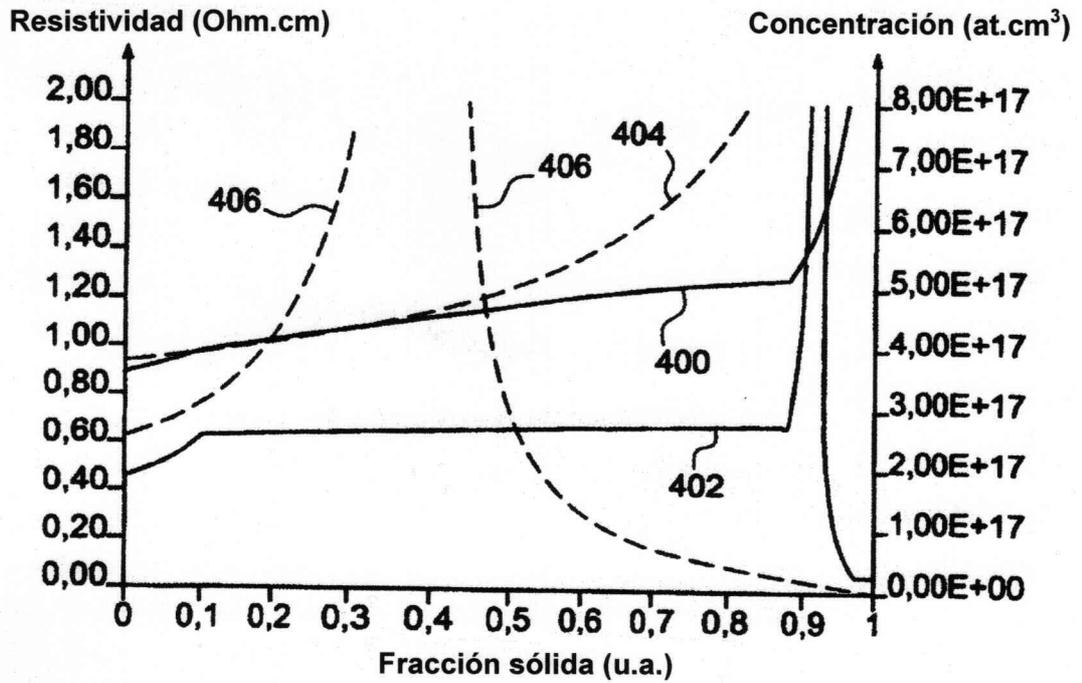


FIG. 4