

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 684**

51 Int. Cl.:

C30B 11/00 (2006.01)

C30B 11/14 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.11.2012 E 12779085 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2015 EP 2773797**

54 Título: **Crisol y método para la producción de un lingote de material semiconductor (cuasi) monocristalino**

30 Prioridad:

04.11.2011 EP 11187970

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.10.2015

73 Titular/es:

**VESUVIUS FRANCE S.A. (100.0%)
68 Rue Paul Deudon
59750 Feignies, FR**

72 Inventor/es:

**RANCOULE, GILBERT y
MARTIN, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 547 684 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

Crisol y método para la producción de un lingote de material semiconductor (cuasi) monocristalino

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a la producción de cristales semiconductores, tales como silicio, para uso en aplicaciones fotovoltaicas. En particular, se refiere a un crisol específico adecuado para la producción de lingotes de material semiconductor monocristalino o casi monocristalino para la producción de obleas de semiconductores, que tienen una relación coste - calidad particularmente ventajosa.

Antecedentes de la invención

10 Las obleas de semiconductores, como el silicio, son ampliamente utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas para convertir la energía fotónica en energía eléctrica. Idealmente, se utilizan semiconductores monocristalinos, tales como silicio monocristalino (MCS), que tiene una relación de conversión en eléctrica del orden de 18 - 19%. La producción de monocristales semiconductores es, sin embargo, bastante lento y costoso, típicamente usando el proceso de extracción de Czochralski. El proceso de extracción de Czochralski describe, por ejemplo, en la patente europea EP1897976, la solicitud de patente de los Estados Unidos US 2011/214603, y la publicación internacional W0 2011/083529, consiste en la extracción y cristalización de un lingote fuera de un depósito de materiales semiconductores fundido. Las condiciones de extracción deben ser estrictamente controladas para reducir al mínimo la formación de defectos y, en particular, la velocidad de extracción del lingote debe ser muy baja, lo que aumenta el coste de producción más allá de lo que la industria fotovoltaica está dispuesta a pagar. Por lo tanto, se usan en general las obleas de semiconductores producidas por el proceso de extracción de Czochralski en aplicaciones electrónicas y rara vez en aplicaciones fotovoltaicas.

25 Como se describe por ejemplo, en la solicitud de patente de los Estados Unidos US 2007/0227189, la patente francesa FR-A1-2509638 o la patente europea EP-A2-949358, un tipo mucho más barato de oblea de semiconductores es policristalina, tal como el silicio policristalino (PCS), producido generalmente utilizando una técnica de crecimiento de Bridgman, en donde un depósito de material semiconductor fundido contenido en un crisol se enfría en una forma controlada para solidificar el material de la parte inferior del crisol y que ascienda la parte frontal del cristal líquido hacia la parte superior del crisol. Para llevar a cabo dicho proceso se coloca un crisol en un horno y llena de una materia prima semiconductor. El horno se activa para fundir toda la masa de la materia prima. Se extrae a continuación el calor a través de la parte inferior con un disipador de calor situado por debajo del crisol; generalmente el disipador de calor comprende un gas que fluye por las tuberías. Mediante la variación de la velocidad de flujo del gas, es posible controlar la tasa de extracción de calor de la materia prima. A medida que la temperatura dentro de la capa de materia prima en contacto con el fondo alcanza la temperatura de cristalización, los cristales comenzarán a crecer desde la parte inferior y se extienden hacia arriba, a medida que avanza la cristalización en el frente. Se requiere un control cuidadoso del flujo de calor y de la adhesión del lingote a las paredes laterales del crisol durante el proceso de Bridgman para evitar la generación de grietas en el crisol. Por ejemplo, en la patente francesa FR 2509638 se propone que el crisol cuente con una capa superior que consiste de un tejido flexible de fibras cerámicas que tiene una baja capacidad calorífica, y que es capaz de recibir directamente un lote de silicio fundido, de tal manera que la capa superior pueda ser calentada muy rápidamente a la temperatura del silicio después de contacto con este último. En la patente europea EP 949358, se proporciona una capa superior de liberación de sílice fundida sinterizada en polvo de tamaño no mayor a 100 µm en la parte superior de una capa de sílice fundida gruesa sinterizada con un tamaño de partícula de 500 a 1500 µm, que se libera fácilmente de la última después de la contracción del lingote cristalizado. Se pueden producir lotes de hasta 500 kg utilizando la técnica de Bridgman en comparación con lotes de alrededor de 100 kg con el proceso de extracción de Czochralski. Cuando el coste de los lingotes de material semiconductor policristalinos producidos por la técnica de Bridgman es de aproximadamente un tercio del de los lingotes monocristalinos producidos con la técnica de Czochralski, las relaciones de conversión de aproximadamente 14 - 16% obtenidas con las obleas policristalinas son bastante bajas en comparación con las obtenidas con las obleas monocristalinas.

50 Estudios recientes han demostrado que los lingotes de material semiconductor monocristalino o casi monocristalino podrían ser producidos utilizando la técnica de Bridgman en baldosa del piso de un crisol con semillas monocristalinas, que son losas de unos pocos milímetros hasta un centímetro de espesor de material semiconductor monocristalino, obtenidas, por ejemplo, por la técnica de Czochralski. Tales resultados se presentan por ejemplo en la patente francesa FR2175594, la patente europea WO 2010/005705, las solicitudes de patente estadounidenses US 2011/0146566 y US 2010/0003183. La superficie superior de las semillas, en contacto con la materia prima, debe fundirse con esta última. El calor debe ser extraído del fondo del crisol antes de que la superficie inferior de las semillas comience a fundirse, de modo que un lingote monocristalino puede crecer a partir de las semillas parcialmente fundidas, teniendo cuidado de mantener un frente de solidificación estable a medida que procede la cristalización. Por consiguiente, el perfil de temperatura dentro del crisol debe ser controlado con mucha precisión.

Una primera limitación del crecimiento (cuasi) monocristalino de un lingote de material semiconductor usando un

5 proceso de Bridgman es que, además de los cristales unidireccionales, X_u , que crecen desde el piso, crecen cristales transversales, X_t , desde las paredes laterales del crisol en una dirección transversal a la dirección general de crecimiento del monocristal como se ilustra en la Figura 3(a). La longitud, t_1 , de estos cristales transversales puede llegar a varios centímetros, lo que pueden crear defectos en la red cristalina unidireccional adyacente y deben ser recortados del lingote y fundidos de nuevo, ya que no son aptos para ser utilizados para aplicaciones fotovoltaicas, en detrimento de la eficacia del proceso. Una segunda limitación de este proceso es que el perfil de temperatura requerido para llevar a cabo la cristalización se basa en el control de temperatura de hornos relativamente grandes. A pesar de importantes avances alcanzados en el control de la temperatura de dichos hornos, todavía carecen de la precisión necesaria para un proceso tan delicado.

10 La presente invención propone una solución para la producción de un lingote de material semiconductor (cuasi) monocristalino mediante un proceso de Bridgman con cristales transversales que crecen desde las paredes laterales del crisol de espesor sustancialmente menor que el logrado a partir de ahora. La presente invención también permite compensar los gradientes de temperatura no deseados, aunque inevitables dentro de un horno dado, de tal forma que ocurre de todas formas un frente de cristalización convexo estable. Estas y otras ventajas de la presente invención se presentan a continuación.

Resumen de la invención

20 La presente invención se define por medio de las reivindicaciones independientes adjuntas. Las reivindicaciones dependientes definen realizaciones preferidas. En particular, la presente invención se refiere a un crisol para la producción de lingotes de material semiconductor cristalino, tal como el silicio, comprendiendo dicho crisol paredes laterales periféricas y un piso donde al menos una porción de dicho piso está recubierto con una capa superior, caracterizada porque, dicha capa superior tiene un espesor, δ , de al menos 500 μm y porque, a una temperatura de deformación por debajo de 1400 °C, dicha capa superior puede deformarse en forma plástica o viscosa.

25 La capa superior puede comprender uno o más entre nitruro de silicio (Si_3N_4), sialon, oxinitruro de silicio, siloxano, silazano, cuarzo fundido o sílice fundida, sílice sintética, alúmina, materiales cerámicos sintéticos o naturales a base de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 en la forma de:

- una capa de baja densidad, como una espuma, con una densidad comprendida preferiblemente entre 0,3 y 1,6 g/cm^3 , más preferiblemente entre 0,8 y 1,3 g/cm^3 , o
- material en partículas, tal como fibras no tejidas, estructuras laminares huecas, nanopartículas, partículas mesoesféricas.

30 Cada uno de los materiales anteriores tiene preferiblemente un contenido de Fe de menos de 20 ppm, más preferiblemente menos de 5 ppm, lo más preferible menos de 1 ppm. La densidad de la capa superior es preferiblemente al menos 20% menor que la densidad de las superficies interiores de las otras paredes que definen el volumen interior del crisol.

35 La capa superior puede comprender una sola capa o, alternativamente, puede comprender dos o más capas de diferentes materiales. Si hay varias capas, se prefiere que la capa superior está hecha de, o comprenda nitruro de silicio (Si_3N_4).

La capa superior tiene preferentemente un espesor mayor a 0,6 mm, preferiblemente mayor a 0,8 mm, más preferiblemente mayor a 1,0 mm, lo más preferible mayor a 2,0 mm y tiene un espesor preferiblemente de no más de 20,0 mm, más preferiblemente, no más de 10,0 mm, lo más preferible, no más de 5,0 mm.

40 Si el piso del crisol se une a las paredes laterales del mismo formando un borde que tiene un radio, R , entonces el espesor, δ , de la capa superior es preferiblemente mayor que el radio, R , de modo que el piso puede estar embaldosado con semillas que forman una cubierta plana hasta los mismos bordes del crisol.

45 La capa superior deformable tiene la ventaja de ofrecer una base óptima para la colocación de las semillas de cristalización. Por lo tanto, se puede aplicar al menos una semilla de cristalización en la capa superior. Por supuesto, se prefiere cubrir todo el piso con semillas, y se deben aplicar al menos dos semillas de cristalización lado a lado en la capa superior, siendo sus superficies superiores sustancialmente coplanares. Es casi imposible garantizar una temperatura homogénea en todo el volumen de un horno del tamaño requerido para llevar a cabo un proceso de Bridgman industrialmente. Para garantizar que el calor fluya a través de las semillas y el piso inferior del crisol sea homogéneo a pesar de las variaciones de temperatura locales que caracterizan a un horno dado, es posible utilizar localmente placas de semillas más delgadas o más gruesas para acelerar o ralentizar el flujo de calor entre la superficie superior de las semillas y el disipador de calor.

50 Las semillas son preferentemente monocristalinas. Es posible, sin embargo, utilizar semillas policristalinas, que tiene

una orientación particular del grano o del tamaño para formar un lingote policristalino. El presente crisol es particularmente adecuado para el cultivo de lingotes de silicio.

La presente invención también se refiere a un proceso para producir un lingote de material semiconductor cristalino orientado, preferiblemente un lingote de monocristalino o casi monocristalino, que comprende las siguientes etapas:

- 5
- proporcionar un crisol como se discute más arriba,
 - poner al menos una semilla de cristalización en la capa superior;
 - llevar la temperatura de la capa superior hasta la temperatura de deformación de la misma;
 - aplicar una presión sobre al menos una semilla de cristalización para aplicarla en la capa superior de tal manera que se hunda al menos parcialmente en la capa superior deformable;
- 10
- llenar el crisol con una carga de material semiconductor como materia prima;
 - elevar la temperatura en el crisol para fundir completamente la materia prima y para fundir la superficie superior de al menos una semilla de cristalización;
 - extraer calor a través del piso del crisol para evitar que la superficie inferior de al menos una semilla de cristalización se funda y para iniciar la cristalización orientada de la materia prima.

- 15
- La presión para aplicar al menos una semilla de cristalización puede ser aplicada por el propio peso de la materia prima a medida que la temperatura en el crisol aumenta por encima de la temperatura de deformación. Se prefiere, sin embargo, aplicar la presión sobre al menos una semilla de una forma controlada, preferiblemente con una herramienta adecuada, asegurando que la posición final de la semilla sea reproducible. En particular, la presión puede ser aplicada a al menos una semilla de cristalización mediante el control de la longitud de un vástago vertical
- 20
- rígido a partir de un primer extremo del mismo en contacto con una semilla de cristalización para un punto fijo, tal como el borde superior del crisol, o cualquier fijo punto dentro o fuera del crisol.

- En la práctica, se prefiere particularmente que la capa superior cubra toda el área del piso del crisol, y que dos o más semillas de cristalización estén cubiertas con baldosas de lado a lado para cubrir sustancialmente toda el área de la capa superior. Las dos o más semillas de cristalización deben ser presionadas sobre la capa superior de tal manera que sus capas superiores sean sustancialmente coplanares.
- 25

Como se discutió anteriormente, a pesar de los extensos estudios para el desarrollo de hornos capaces de controlar el flujo de calor con bastante precisión, la precisión así obtenida es generalmente insuficiente para controlar el flujo de calor tal como para obtener una forma frontal óptima de cristalización y la velocidad de avance. Para resolver este problema, el procedimiento de la presente invención, puede comprender además las etapas siguientes:

- 30
- (a) para un horno dado, se caracteriza la distribución de temperatura sobre el área de la superficie superior de al menos dos semillas de cristalización durante la etapa de extracción de calor;
- (b) se establece un mapeo de puntos calientes y fríos sobre toda la superficie superior de las semillas en función de la posición de cada una de las al menos dos semillas de cristalización;
- 35
- (c) se determina el espesor de cada una de las al menos dos semillas de cristalización para permitir la homogeneización de la distribución de la temperatura en toda el área superficial superior de las semillas durante la etapa de extracción de calor en dicho horno;
- (d) se embaldosa el piso del crisol con al menos dos semillas de cristalización de los espesores así determinados en sus correspondientes posiciones;
- 40
- (e) se carga el crisol con una materia prima y llevan a cabo las etapas necesarias para la fusión y cristalización de la materia prima para formar un lingote de material semiconductor cristalino orientado.

En una realización preferida del proceso de la presente invención, las una o más semillas de cristalización son de silicio, preferiblemente silicio monocristalino, y la materia prima se compone de materiales de silicio y de dopaje utilizados en la producción de los lingotes de silicio. Los lingotes obtenidos de esta manera pueden ser entonces cortados en obleas, que se pueden tratar luego adicionalmente para producir celdas solares.

- 45
- Un crisol como se discutió anteriormente puede fabricarse mediante un proceso que comprende las siguientes

etapas:

(a) la fabricación de un crisol elaborado a partir de un material refractario a base de óxido de silicio y que comprende un piso y paredes laterales;

5 (b) aplicar opcionalmente uno o más revestimientos a las superficies interiores del piso y/o las paredes laterales de dicho crisol;

(c) aplicar al piso mediante rociado, laminación, fundición, aplicación con brocha, o cualquier combinación de los mismos, una capa superior de espesor, δ , de al menos 500 μm , siendo dicha capa superior deformable en forma plástica o viscosa a una temperatura de deformación por debajo de 1400 °C.

Breve descripción de las figuras.

10 Diversas realizaciones de la presente invención se ilustran en las figuras adjuntas.

Figura 1: muestra esquemáticamente cuatro etapas de un proceso de acuerdo con la presente invención para la cristalización de un lingote de material semiconductor.

Figura 2: muestra esquemáticamente cómo corregir los gradientes de temperatura dentro de un horno dado, tal como para obtener un perfil de temperatura deseado dentro del crisol,

15 Figura 3: muestra esquemáticamente la estructura cristalina, X_t , que crece en forma transversal a un lingote unidireccional desde las paredes laterales de un crisol (a) del estado del arte, y (b) de acuerdo con la presente invención.

20 Figura 4: muestra esquemáticamente (a) una curva típica de esfuerzo versus deformación de un material deformable en forma plástica, y (b) curvas típicas de tasas de esfuerzo versus deformación de materiales deformables en forma viscosa.

Descripción detallada de la invención

25 Como puede observarse en la Figura 1 (a), un crisol (1) de acuerdo con la presente invención es bastante similar a los crisoles utilizados en el arte para el cultivo de lingotes (cuasi) monocristalinos, por ejemplo, de silicio, utilizando una técnica de Bridgman. Se compone de un piso inferior (1a), y paredes laterales (1b) elaboradas de un material refractario a base de óxido de silicio, tal como cuarzo. Puede tener una base circular, pero por lo general tiene una base cuadrada o rectangular. El piso y las paredes laterales pueden comprender un recubrimiento tal como se utiliza generalmente en el arte de unos pocos micrómetros de espesor de capa, por ejemplo, de nitruro de silicio. El piso (1a) del crisol puede estar embaldosado con semillas de cristalización (3) preferiblemente que cubren sustancialmente toda el área de dicho piso. Un crisol de acuerdo con la presente invención se distingue de los crisoles de la técnica anterior en que el piso (1a) comprende una capa superior (2) que tiene un espesor, δ , de al menos 500 μm , que, como se ilustra en la Figura 1 (b), se puede deformar en forma plástica o viscosa en o por encima de una temperatura de deformación, $T_{\text{deformación}}$, de tal manera que las semillas de cristalización (3) pueden ser imprimidas, al menos parcialmente, por hundimiento en la capa superior (2) tras la aplicación de una presión, P, sobre ella. La temperatura de deformación será inferior a 1400 °C. Cuanto menor sea la temperatura de deformación, más fácil es el manejo y posicionamiento de las semillas de cristalización, y puede ser perfectamente a temperatura ambiente.

40 Como es bien conocido por las personas expertas en la técnica, un material deformable en forma plástica es un material que experimenta deformación irreversible tras la aplicación de una carga. Esto es opuesto a una deformación elástica que es reversible. Por lo general, la deformación plástica se produce con cargas más altas que el llamado límite elástico, σ_y , por debajo del cual la deformación es generalmente elástica. Un ejemplo de una curva de esfuerzo (σ) versus deformación (ϵ) de un material deformable en forma plástica se ilustra esquemáticamente en la Figura 4 (a).

45 La deformación viscosa, por otra parte, es la que se caracteriza por la relación entre la tasa de deformación y la de esfuerzo que es proporcional a la viscosidad. Como se ilustra en la Figura 4(b), la viscosidad, η , puede variar durante deformación. Cuando la viscosidad es independiente de la tasa de esfuerzo y de deformación, como el agua, se dice que el líquido es newtoniano. Si la viscosidad disminuye al aumentar la tasa de esfuerzo y de deformación, se dice que el material se adelgaza por cizallamiento o en algunos casos es tixotrópico, como la salsa de tomate. Por el contrario, cuando aumenta la viscosidad, se dice que el material se engrosa por cizallamiento. Un plástico de Brigham es un material que se comporta como un sólido con bajo esfuerzo pero que fluye como un fluido viscoso con un esfuerzo alto. Una capa superior deformable en forma viscosa se entiende en el presente documento que se refiere a un revestimiento superior que tiene una viscosidad de al menos 500 mPa.s, preferiblemente al

menos 1 Pa.s, más preferiblemente, al menos 5 Pa.s, más preferiblemente al menos 20 Pa.s, en donde la viscosidad se mide con placas paralelas que gira a razón de 1 Hz a una temperatura entre la temperatura de deformación y 1400 ° C.

5 La capa superior (2) puede comprender típicamente uno o más de nitruro de silicio (Si_3N_4), cuarzo fundido o sílice fundida, sílice sintética, gel de sílice, alúmina, materiales sintéticos o naturales a base de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 en la forma de:

- 10 – una capa de baja densidad, como una espuma, con una densidad comprendida preferiblemente entre 0,3 y 1,6 g/cm^3 , más preferiblemente entre 0,8 y 1,3 g/cm^3 , y que tiene más preferiblemente una densidad al menos 20% menor que la densidad de las superficies interiores de las otras paredes que definen el volumen interior del crisol; o
- material en partículas, tal como fibras no tejidas, estructuras laminares huecas, nanopartículas.

15 El material en partículas comprende preferiblemente un aglutinante para estabilizar el revestimiento. El aglutinante debe ser preferiblemente deformable a baja temperatura, o estar presente en una cantidad lo suficientemente baja de tal manera que la capa superior pueda todavía ceder mientras que la semilla de cristalización es luego imprimida. El aglutinante puede ser en sí mismo una espuma o mostrar un comportamiento plástico, viscoso o viscoelástico para ceder tras la aplicación de una presión sobre una semilla de cristalización. Por ejemplo, el aglutinante puede ser un gel de sílice o una sílice coloidal. El(Los) material(es) de la capa superior (2) debe(n) tener un contenido de Fe de menos de 20 ppm, más preferiblemente menos de 5 ppm, lo más preferible menos de 1 ppm, ya que el hierro es perjudicial para la cristalización de la mayoría de los semiconductores, en particular el silicio. La capa superior (2) puede comprender varias capas, formando la combinación de las capas una capa superior deformable. Por ejemplo, puede tener una capa base de partículas de silicio o sílice porosa y una capa superior de nitruro de silicio (Si_3N_4). Por sus propiedades ventajosas en combinación con el silicio, se prefiere que la capa superior contenga nitruro de silicio (Si_3N_4).

25 La capa superior (2) debe tener un espesor de al menos 500 μm . Puede por supuesto tener un espesor superior, tal como por ejemplo un espesor superior a 0,6 mm, preferiblemente superior a 0,8 mm, más preferiblemente superior a 1,0 mm, lo más preferible superior a 2,0 mm. Por razones económicas, así como para la eficacia en la extracción de calor, sin embargo, se prefiere que la capa superior (2) tenga un espesor no mayor a 20,0 mm, más preferiblemente, no mayor a 10,0 mm, lo más preferible, no mayor a 5,0 mm.

30 Una semilla de cristalización (3) es una placa con un espesor de aproximadamente 5 a 25 mm, preferiblemente de 8 a 15 mm, más preferiblemente de 10 a 12 mm. Una semilla más delgada es ventajosa en términos de coste, en particular si es monocristalina, y en términos de velocidad de extracción del calor. Es, sin embargo, más problemática para controlar que la superficie superior de la semilla que se funde, aunque no la parte inferior, a medida que el espesor de la semilla disminuye. El espesor óptimo de las semillas de cristalización para una aplicación dada, por lo tanto, depende de la habilidad del operador, y del equipo utilizado.

35 Para el proceso utilizado para la fabricación de crisoles para el crecimiento de lingotes de material semiconductor y para prevenir la formación de altas concentraciones de estrés en el material refractario - por ejemplo cuarzo, el piso (1a) normalmente se une a las paredes laterales (1b) del crisol formando un radio, R, como se ilustra con el número de referencia (1c) en la Figura 3. El radio, R, de los bordes interiores de un crisol es generalmente del orden de 5 a 20 mm, en particular de 8 a 15 mm. Las semillas de cristalización deben estar apoyadas en el piso inferior (1a), y por lo tanto pueden cubrir el piso sólo cuando éste sea plano. En consecuencia, el perímetro formado por las semillas en baldosa debe estar separado de las paredes laterales (1b) por una distancia al menos igual a R (véase la Figura 3 (a)). A medida que se evacúa el calor a través del piso inferior, crecerán cristales, X_u , hacia arriba a partir de la superficie fundida de las semillas (3), pero también crecerán cristales, X_t , hacia los lados a partir de las paredes laterales (1b). El avance del frente térmico se controla de tal forma que tenga una forma plana o, preferiblemente convexa (véase la Figura 1 (d)) que promueve el crecimiento de los cristales verticales, X_u , en detrimento de los cristales laterales, X_t , pero estos últimos aún pueden crecer una distancia, t_1 , de unos pocos centímetros. De esto se sigue que cada costado lateral de un lingote debe ser recortado unos pocos centímetros antes de cortar obleas del mismo, lo que representa una seria limitación a la eficacia del proceso.

50 Si la capa superior (2) tiene un espesor, δ , mayor que el radio, R, de los bordes interiores curvados (1c) del crisol (1), las semillas (3) pueden cubrir sustancialmente toda el área del piso (1a), muy cerca de, si no es que en contacto con las paredes laterales (1b) como se ilustra en la Figura 3 (b). En estas condiciones se ha observado que el tamaño, t_2 , de los cristales laterales, X_t , era sustancialmente menor que el tamaño de los cristales, t_1 , obtenidos con los crisoles del estado del arte (compárense las Figuras 3(a) y (b)). La reducción de tamaño de los cristales laterales, X_t , representa una economía sustancial sobre el proceso del estado del arte, debido a que el espesor que un lingote debe ser recortado es controlado por el más grande de los cristales laterales, X_t , y se reduce por lo tanto la gran cantidad de material raspado. Está claro que el material raspado puede ser reutilizado como materia prima y fundido

de nuevo, pero este proceso consume mucha energía.

5 Como puede observarse en la Figura 3(b), las semillas de cristalización (3) están impresas en la capa superior (2), es decir, que están parcialmente incrustadas en la capa superior (2). Esto tiene una primera ventaja porque se puede asegurar fácilmente la planaridad de las superficies superiores de las semillas de cristalización en baldosa (3) mediante el control de la presión aplicada sobre a las mismas para aplicar las semillas en la capa superior. La uniformidad del piso (1a) del crisol ya no es por lo tanto tan crítico. En crisoles del estado del arte, las semillas se colocan directamente sobre el piso o en la parte superior de un revestimiento fino, y cualquier defecto en el piso afecta la planaridad de las semillas. Por consiguiente, el piso debe ser mecanizado y pulido muy finamente, que es una operación intensiva de mano de obra y de costes. Esta operación ya no es necesaria con un crisol de la presente invención, lo que reduce sustancialmente el coste de la misma. Otra ventaja de la capa superior de la presente invención, es que, contrariamente al contacto imperfecto entre una semilla y el piso refractario de un crisol, el contacto entre la semilla y la capa superior es bastante íntimo. La conductividad térmica se mejora en consecuencia y además de eso la velocidad de flujo de calor obtenida puede ser incluso mayor que la obtenida con un piso mal pulido, a pesar del espesor adicional de la capa superior (2).

15 Como se ilustra en la Figura 2(a) la mayoría de los aparatos tipo Bridgman, que comprenden un horno y un disipador de calor, no pueden proporcionar una homogeneidad del perfil de temperatura tan precisa como la requerida por las ajustadas condiciones de cristalización del proceso. En la Figura 2, la temperatura en la superficie de las semillas de baldosa se mide en cinco puntos, T1 - T5, y se representa esquemáticamente abajo en el gráfico de temperatura - posición. Debido a que un aparato determinado tendrá puntos fríos y calientes específicos, el perfil de temperatura en la parte superior de las semillas se deforma y no proporciona condiciones óptimas de cristalización. El frente de cristalización que separa el material cristalizado (cuasi) unidireccionalmente (5b) del material fundido (5a) está sesgado en consecuencia, creando defectos en la red cristalina.

25 Mediante el uso de semillas de cristalización (3) de diferentes espesores en los lugares de diferentes temperaturas, es posible corregir el perfil de temperatura dentro del crisol y la forma del frente de cristalización, a pesar de la falta de homogeneidad térmica del horno / disipador de calor. Como se ilustra en la Figura 2(b), si se usa una semilla más gruesa (3) en los lugares T4 y T5, donde el horno / disipador de calor reveló un punto frío (véase el gráfico de temperatura - posición de la Figura 2(a) en las posiciones T4 y T5), la velocidad de enfriamiento se puede reducir localmente en los lugares T4 y T5 y la temperatura medida en la superficie superior de la semilla en dichas ubicaciones puede ser nivelada con las temperaturas medidas en las localizaciones T1 y T2. Por supuesto, en lugar de usar una semilla más gruesa para ralentizar el flujo de calor a través de las semillas y el piso del crisol, también es posible usar semillas más delgadas para aumentar el flujo de calor para compensar los puntos calientes locales. Mediante la nivelación del perfil de temperatura dentro del crisol, el frente de cristalización se nivela también, de manera que se puede formar un cristal con sustancialmente menos defectos en la red. La capa (2) superior deformable permite colocar baldosas en el piso (1b) con semillas de cristalización de diferentes espesores y todavía formar una superficie plana, mediante la aplicación de las semillas más gruesas más profundamente en la capa superior que las semillas más delgadas. Se prefiere una superficie superior plana de las semillas de baldosas. Esto, sin embargo, no siempre es posible, si la diferencia de espesores entre dos semillas es demasiado grande, para compensar las diferencias de espesor variando la profundidad de la aplicación. Una diferencia de los niveles de las superficies superiores de las semillas es aceptable siempre y cuando sean paralelas entre sí. La corrección del frente de temperatura todavía se puede conseguir en estas condiciones. Se prefiere, sin embargo, que las superficies superiores de las semillas sean coplanares, en particular, si las semillas de cristalización son monocristalinas.

Por lo tanto, un lingote (cuasi) monocristalino, puede ventajosamente ser producido con un proceso de acuerdo con la presente invención que comprende, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1, las siguientes etapas:

45 (a) proporcionar un crisol como se discutió anteriormente, que comprende en su piso (1a) una capa superior (2) de espesor, δ , de al menos 500 μm y siendo deformable en forma plástica o viscosa a una temperatura de deformación por debajo de 1.400 °C; se prefiere que la temperatura de deformación ser inferior a 200 °C, más preferiblemente inferior a 100 °C, más preferiblemente alrededor de la temperatura ambiente;

50 (b) colocar al menos una semilla de cristalización (3) sobre la capa superior (2) (véase la Figura 1 (a)); se prefiere mucho más que sustancialmente todo el área del piso (1a) del crisol esté embaldosada por al menos dos semillas de cristalización posicionadas una al lado de la otra, con sus superficies superiores de preferencia sustancialmente paralelas entre sí, y más preferiblemente coplanares;

(c) llevar la temperatura de la capa superior a la temperatura de deformación de la misma;

55 (d) aplicar una presión sobre al menos una semilla de cristalización para aplicarla en la capa superior (2) de tal manera que se hunda al menos parcialmente en la capa superior deformable (véase la Figura 1 (b));

(e) llenar el crisol con una carga de materia prima de material semiconductor;

(f) controlar la temperatura en el crisol para garantizar que la materia prima esté completamente fundida (5a) y en la superficie superior solamente al menos una semilla de cristalización esté fundida también (véase la Figura 1 (c)); los hornos diseñados específicamente para un proceso de Bridgman y provistos con un disipador de calor y sistemas precisos de control de temperatura se encuentran disponibles en el mercado;

(g) extraer calor a través del piso del crisol para evitar que la superficie inferior de al menos una semilla de cristalización se funda e inicie la cristalización (5b) orientada de la materia prima (véase la Figura 1 (d)).

La presión en la etapa (d) se puede aplicar simplemente poniendo pesas en la parte superior de cada semilla de cristalización (3). Esta solución bastante simple, sin embargo, no permite asegurar que las superficies superiores de todas las semillas sean paralelas entre sí, y mucho menos coplanares. La coplanaridad puede ser de alguna manera mejorada - aunque no garantizada - poniendo primero una placa en la parte superior de toda la superficie embaldosada por las semillas de cristalización, y aplicar luego una presión, por ejemplo, mediante las pesas. Esta solución, sin embargo, no se puede aplicar en el caso en que las semillas de diferentes espesores se encuentren en una capa superior (2) de espesor insuficiente para absorber las diferencias en espesor de las semillas. En una realización preferida, se utiliza un dispositivo de nivelación para aplicar las semillas de cristalización en la capa superior. El dispositivo de nivelación puede ser fijado a los bordes superiores del crisol, o se puede montar en un bastidor que comprende una parte receptora para acomodar un crisol. El dispositivo de nivelación comprende preferiblemente tantos vástagos como semillas de cristalización existan, y se montan para ponerse en contacto con el centro de cada semilla. El extremo de contacto de cada vástago está provisto preferiblemente de una placa plana que se extiende normal al vástago y de las mismas o menores dimensiones que las semillas. Los vástagos con sus placas de contacto se pueden mover con precisión a lo largo de la dirección vertical, por ejemplo, con un sistema de roscado. La presión puede ser aplicada a cada semilla mediante el control de la longitud de cada vástago (control de posición) o mediante el control de la fuerza aplicada por cada vástago, tal como con un resorte helicoidal u otros medios elásticos.

Para tener en cuenta cualquier falta de homogeneidad de temperatura en un horno dado + el sistema disipador de calor usado para controlar la temperatura dentro de un crisol, se pueden llevar a cabo las siguientes etapas:

para un horno dado, la distribución de temperatura sobre el área de la superficie superior de al menos dos semillas de cristalización se caracteriza durante la etapa de extracción de calor; esto se puede hacer ya sea mediante la colocación de una serie de termopares en diferentes puntos de la superficie superior de las semillas (véase la Figura 2 (a), gráfico inferior), o alternativamente con una cámara infrarroja;

- se establece un mapeo de puntos calientes y fríos sobre toda el área de la superficie superior de las semillas en función de la posición de cada una de las al menos dos semillas de cristalización; el mapeo puede incluir varias etapas de la etapa de enfriamiento, a medida que el disipador de calor se activa a diferentes tasas de extracción de calor;

- el espesor de cada una de las al menos dos semillas de cristalización se determina de tal forma que permita la homogeneización de la distribución de la temperatura en toda el área de la superficie superior de las semillas durante la etapa de extracción de calor en dicho horno; esto puede ser fácilmente calculado aproximadamente teniendo en cuenta la conductividad térmica y las dimensiones de cada material o, en forma más precisa, mediante el modelado de elementos finitos (fem);

- se embaldosa el piso del crisol (1a) con al menos dos semillas de cristalización de los espesores así determinados en sus posiciones correspondientes;

- se carga el crisol con una materia prima y se llevan a cabo las etapas necesarias para fundir y luego cristalizar la materia prima para formar un lingote de material semiconductor cristalino orientado como se discutió anteriormente y se ilustra en las Figuras 1(d) y 2(b).

Un crisol de acuerdo con la presente invención puede ser fabricado fácilmente por una persona ordinariamente capacitada en la materia, ya que basta con:

- fabricar un crisol hecho de un material refractario a base de óxido de silicio y que comprende un piso (1 a) y paredes laterales (1 b), de una forma convencional;

- aplicar opcionalmente uno o más revestimientos a las superficies interiores del piso (1 a) y/o las paredes laterales (1 b) de dicho crisol, como es conocido por una persona ordinariamente capacitada en la materia; y

- aplicar al piso (1 a) mediante rociado, laminación, fundición, aplicación con brocha, o cualquier combinación de los mismos, una capa superior (2) de espesor, δ , de al menos 500 μm , siendo dicha capa superior deformable en forma plástica o viscosa a una temperatura de deformación por debajo de 1.400 ° C.

5 La aplicación de una capa superior (2), aunque novedosa, puede ser llevada a cabo fácilmente por una persona ordinariamente capacitada en la materia.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Crisol (1) para la producción de lingotes de material semiconductor cristalino, tal como silicio, comprendiendo dicho crisol paredes laterales periféricas (1 b) y un piso (1 a) estando al menos una porción de dicho piso revestida con una capa superior (2), caracterizado porque, dicha capa superior (2) tiene un espesor, δ , de al menos 500 μm y porque, a una temperatura de deformación por debajo de 1.400 °C, dicha capa superior se puede deformar en forma plástica o viscosa.
2. El crisol de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa superior (2) comprende uno o más entre nitruro de silicio (Si_3N_4), sialon, oxinitruro de silicio, siloxano, silazano, cuarzo fundido o sílice fundida, sílice sintética, alúmina, materiales cerámicos sintéticos o naturales a base de CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 en la forma de:
- 10 – una capa de baja densidad, como una espuma, con una densidad comprendida preferiblemente entre 0,3 y 1,6 g/cm^3 , más preferiblemente entre 0,8 y 1,3 g/cm^3 , o
- material en partículas, tal como fibras no tejidas, estructuras laminares huecas, nanopartículas, partículas mesoesféricas,
- 15 cada uno de los materiales anteriores tiene preferiblemente un contenido de Fe de menos de 20 ppm, más preferiblemente menos de 5 ppm, lo más preferible menos de 1 ppm.
3. El crisol de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que la capa superior comprende al menos dos capas de materiales diferentes, siendo la capa superior elaborada preferiblemente de nitruro de silicio (Si_3N_4).
4. El crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la densidad de la capa superior (2) es al menos 20% menor que la densidad de las superficies interiores de las otras paredes que definen el volumen interior del crisol.
- 20 5. El crisol de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que el piso (1 a) une las paredes laterales (1 b) del crisol formando un radio, R, y en donde el espesor, δ , de la capa superior (2) es mayor que el radio, R.
6. El crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que al menos una semilla de cristalización (3) es aplicada en la capa superior (2) y preferiblemente se aplican al menos dos semillas de cristalización (3) en la capa superior (2), con sus superficies superiores siendo sustancialmente coplanares.
- 25 7. El crisol de acuerdo con la reivindicación anterior, en el que al menos dos semillas de cristalización tienen un espesor diferente y son preferiblemente semillas de silicio, más preferiblemente semillas de silicio monocristalino.
8. Proceso para producir un lingote de material semiconductor cristalino orientado que comprende las siguientes etapas:
- 30 – proporcionar un crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,
- poner al menos una semilla de cristalización (3) en la capa superior (2);
- llevar la temperatura de la capa superior hasta la temperatura de deformación de la misma;
- aplicar una presión sobre al menos una semilla de cristalización para aplicarla en la capa superior (2) de tal manera que se hunda al menos parcialmente en la capa superior deformable;
- 35 – llenar el crisol con una carga de material semiconductor como materia prima;
- controlar la temperatura en el crisol para fundir completamente la materia prima y para fundir la superficie superior de al menos una semilla de cristalización;
- extraer calor a través del piso del crisol para evitar que la superficie inferior de al menos una semilla de cristalización se funda y para iniciar la cristalización orientada de la materia prima.
- 40 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que se aplica presión a al menos una semilla de cristalización mediante el control de la longitud de un vástago vertical rígido desde un primer extremo del mismo que pone en contacto una semilla de cristalización con un punto fijo, como el borde superior del crisol, o cualquier punto fijo dentro o fuera del crisol.

10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que la capa superior (2) cubre todo el área del piso del crisol (1 a), y al menos dos semillas de cristalización se embaldosan lado a lado para cubrir sustancialmente toda el área de la capa superior (2), de tal manera que las superficies superiores de dichas al menos dos semillas de cristalización son sustancialmente coplanares.
- 5 11. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que,
- para un horno dado, se caracteriza la distribución de temperatura sobre el área de la superficie superior de al menos dos semillas de cristalización durante la etapa de extracción de calor;
 - se establece un mapeo de puntos calientes y fríos sobre toda la superficie superior de las semillas en función de la posición de cada una de las al menos dos semillas de cristalización;
- 10
- se determina el espesor de cada una de las al menos dos semillas de cristalización para permitir la homogeneización de la distribución de la temperatura en toda el área superficial superior de las semillas durante la etapa de extracción de calor en dicho horno;
 - se embaldosa el piso del crisol (1 a) con al menos dos semillas de cristalización de los espesores así determinados en sus correspondientes posiciones;
- 15
- se carga el crisol con una materia prima y se llevan a cabo las etapas necesarias para la fusión y cristalización de la materia prima para formar un lingote de material semiconductor cristalino orientado.
12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, donde las una o más semillas de cristalización son monocristalinas y el lingote así cristalizado es sustancialmente monocristalino o cuasi monocristalino.
- 20
13. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, donde las una o más semillas de cristalización son de silicio, preferiblemente silicio monocristalino, y la materia prima se compone de materiales de silicio y de dopaje utilizados en la producción de lingotes de silicio, y en el que el lingote de silicio cristalino así obtenido se trata adicionalmente para producir celdas solares.
14. Proceso para la fabricación de un crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende las siguientes etapas:
- 25
- la fabricación de un crisol elaborado a partir de un material refractario a base de óxido de silicio y que comprende un piso (1 a) y paredes laterales (1 b);
 - aplicar opcionalmente uno o más revestimientos a las superficies interiores del piso (1 a) y/o las paredes laterales (1 b) de dicho crisol;
- 30
- aplicar al piso (1 a) mediante rociado, laminación, fundición, aplicación con brocha, o cualquier combinación de los mismos, una capa superior (2) de espesor, δ , de al menos 500 μm , siendo dicha capa superior deformable en forma plástica o viscosa a una temperatura de deformación por debajo de 1400 °C.

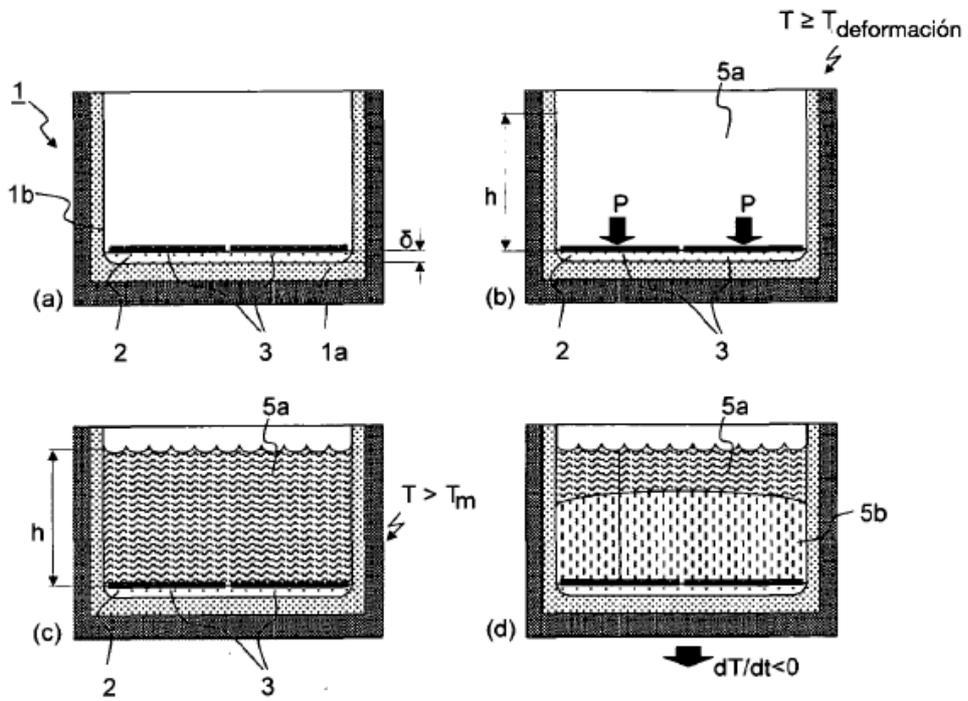
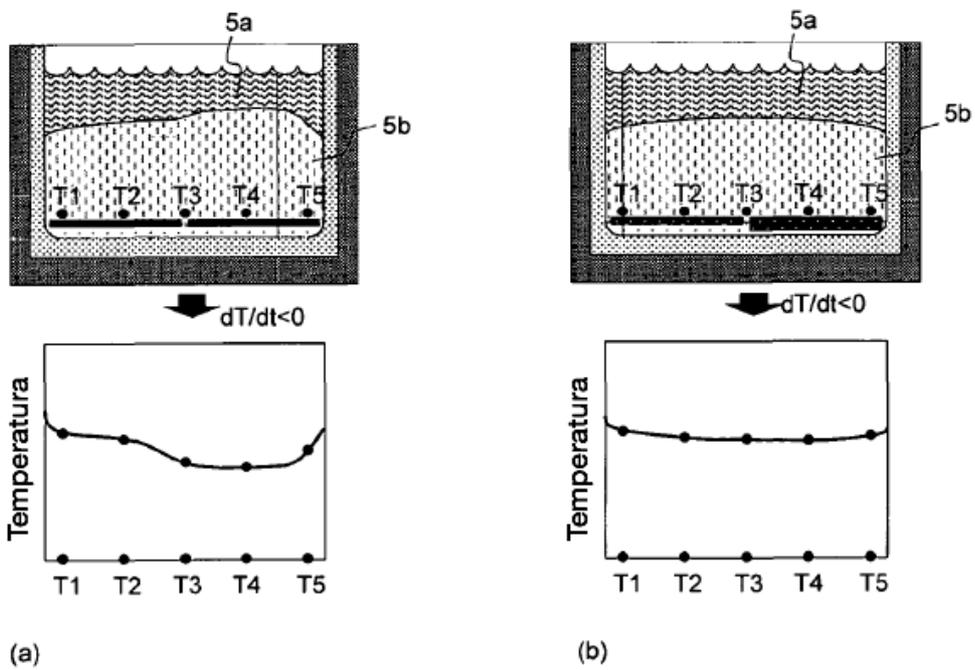


FIGURA 1



(a)

(b)

FIGURA 2

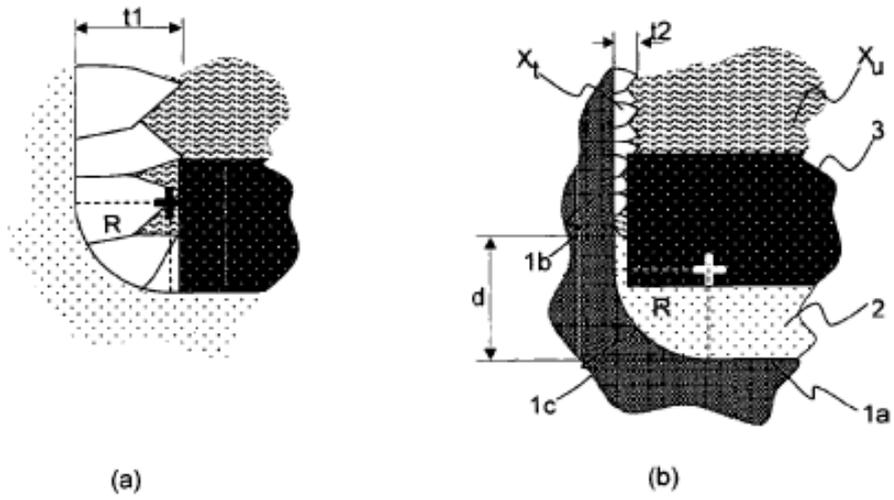


FIGURA 3

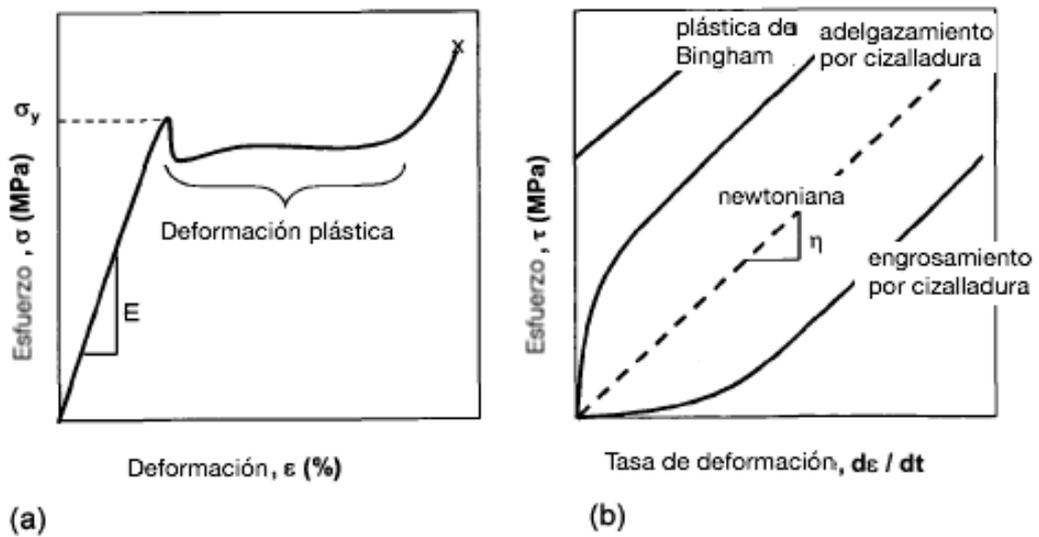


FIGURA 4