

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 596 255**

51 Int. Cl.:

C30B 11/00 (2006.01)
C30B 11/14 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
C30B 35/00 (2006.01)
C30B 28/06 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2012 PCT/EP2012/075021**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO13087598**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2012 E 12798745 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2791398**

54 Título: **Crisol para la producción de lingotes semiconductores cristalinos y método para la fabricación del mismo**

30 Prioridad:

12.12.2011 EP 11193086

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

05.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RANCOULE, GILBERT;
MARTIN, CHRISTIAN y
DUBOIS, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 596 255 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 para la producción de lingotes semiconductores cristalinos y método para la fabricación del mismo

5 **Campo de la invención**

La presente invención por lo general se refiere a la producción de cristales semiconductores, tales como silicio, para uso en aplicaciones fotovoltaicas. En particular, se refiere a un crisol específico particularmente adecuado para la producción de lingotes semiconductores monocristalinos o cuasi monocristalinos para la producción de obleas semiconductoras con el uso de semillas de cristalización.

Antecedentes de la invención

Las obleas semiconductoras, tales como silicio, se usan ampliamente en aplicaciones fotovoltaicas para convertir la energía fotónica en energía eléctrica. De forma ideal, se usan semiconductores monocristalinos, como silicio monocristalino (MCS), produciendo una proporción de conversión eléctrica del orden de un 18-19 %. Sin embargo, la producción de monocristales semiconductores es más bien lenta y costosa, usando por lo general el método de elaboración de Czochralski. El método de elaboración de Czochralski descrito, por ejemplo, en los documentos US2008/053368, US2011/214603 y WO2011/083529, consiste en la elaboración y cristalización de un lingote fuera de una combinación de semiconductor fundido. Las condiciones de elaboración se deben controlar de forma estricta para reducir al mínimo la formación de defectos y, en particular, la tasa de elaboración 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. El semiconductor producido por el método de elaboración de Czochralski se usa por lo general en aplicaciones de electrónica y en raras ocasiones en aplicaciones fotovoltaicas.

Como se describe por ejemplo, en el documento US2007/227189, un tipo mucho más barato de oblea semiconductor es policristalina, tal como silicio policristalino (PCS), producida por lo general usando una técnica de crecimiento de Bridgman, en la que un grupo de material semiconductor fundido contenido en un crisol se enfría de una manera controlada para solidificar el material de la parte inferior del crisol y el cristal líquido se hace ascender hacia la parte delantera hacia arriba del crisol. Para realizar un método de este tipo, un crisol se coloca en un horno y se llena con un material de materia prima semiconductor. El horno se activa para fundir toda la masa de materia prima. A continuación, el calor se extrae a través de la parte inferior con un disipador de calor situado por debajo del crisol; por lo general el disipador de calor comprende un gas que fluye por tubos. Mediante la variación del caudal de gas, es posible controlar la tasa de extracción de calor del material de materia prima. A medida que la temperatura dentro de la capa de materia prima en contacto con la parte inferior alcanza la temperatura de cristalización, los cristales comenzarán a crecer desde la parte inferior y se extenderán hacia arriba, a medida que el frente de cristalización evoluciona. Se pueden producir lotes de hasta 500 kg usando la técnica de Bridgman en comparación con aproximadamente lotes de 100 kg con el método de elaboración de Czochralski. Cuando el coste de los lingotes de semiconductor policristalino producidos con la técnica de Bridgman es aproximadamente un tercio del de los lingotes monocristalinos producidos con la técnica de Czochralski, las proporciones de conversión de aproximadamente un 14-16 % obtenidas con las obleas policristalinas son bastante bajas en comparación con las obtenidas con las obleas monocristalinas.

Algunos estudios recientes han mostrado que los lingotes semiconductores monocristalinos o cuasi monocristalinos se podrían producir usando la técnica de Bridgman revistiendo la parte inferior de un crisol con semillas monocristalinas, que tienen bloques de material semiconductor monocristalino con un espesor de unos pocos milímetros a centímetros, obtenidos por ejemplo, con la técnica de Czochralski. Tales resultados se presentan por ejemplo en los documentos FR2175594, WO2010/005705, US2011/0146566 y US2010/0003183. La superficie superior de las semillas, en contacto con la materia prima, se debería fundir con esta última. El calor se debe extraer de la parte inferior 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 evoluciona la cristalización. Por lo tanto, el perfil de temperatura dentro del crisol se debe controlar con mucha precisión.

Los crisoles para el crecimiento de un lingote cristalino por lo general tienen forma de una caja abierta, con una parte inferior y por lo general cuatro paredes laterales verticales que definen un volumen interior y están hechos de un material refractario a base de óxido de silicio. Las condiciones de producción y uso de tales crisoles imponen que no haya presencia de bordes afilados, las concentraciones menos elevadas de tensión darían lugar a la formación y la propagación de grietas, ya sea durante la fabricación o al cargar los crisoles y conducirlos a través de ciclos térmicos severos. Por esta razón, la parte inferior del crisol se une a las paredes laterales verticales mediante la formación de un radio de curvatura. De forma análoga, dos paredes laterales adyacentes también se unen formando un radio de curvatura.

Una limitación del crecimiento (cuasi) monocristalino de un lingote semiconductor usando un método de Bridgman es que, además de los cristales unidireccionales, X_u , que crecen desde la parte inferior, los cristales transversales, X_t , crecen a partir de las paredes laterales del crisol en una dirección transversal a la dirección de crecimiento general

del monocristal como se ilustra en Figura 5(a). En particular, cuando se usa una semilla de monocristal, la presencia necesaria de un radio de curvatura en la intersección entre la parte inferior y las paredes laterales impide la cobertura total de la parte inferior con semillas. Por lo tanto, existe necesariamente un hueco entre las paredes del crisol y el lingote que crece verticalmente. Algunos cristales transversales que crecen desde las paredes laterales se

5 desarrollarán principalmente en este hueco. Una situación similar también prevalecerá con un cristal policristalino que crezca verticalmente desde la parte inferior. La longitud, t_1 , de estos cristales transversales puede llegar a varios cm, y su intrusión en el cristal unidireccional adyacente puede crear defectos en la red cristalina del mismo, y se deben recortar del lingote y fundir de nuevo, ya que no son adecuados para su uso en aplicaciones fotovoltaicas, en detrimento de la eficacia del método.

10 La presente invención propone una solución para la producción de un lingote semiconductor (cuasi) monocristalino mediante un método de Bridgman con cristales transversales que crecen desde las paredes laterales del crisol con un espesor sustancialmente menor que el que se consigue a partir de ese momento. A continuación se presentan esta y otras ventajas de la presente invención.

15 Sumario de la invención

La presente invención se define mediante las reivindicaciones independientes adjuntas. Las reivindicaciones dependientes definen realizaciones preferentes. En particular, la presente invención se refiere a un crisol para la

20 producción de lingotes semiconductores cristalinos, comprendiendo dicho crisol un volumen interno definido por una parte inferior (1a) cuya superficie superior comprende una parte plana que define un primer plano horizontal y paredes laterales periféricas cada una comprendiendo una superficie interna que comprende una parte plana sustancialmente vertical, que define un plano sustancialmente vertical (V), y perpendicular al primer plano horizontal, uniéndose dichas paredes a la parte inferior en el perímetro de las últimas formando un radio de curvatura, R1, de al

25 menos 1 mm, **caracterizado por que**, la línea de intersección que forma la intersección entre el primer plano horizontal y la prolongación de los planos sustancialmente verticales (V) definidos por las partes planas sustancialmente verticales de cada pared lateral se sitúa completamente en las paredes laterales, en la parte inferior, o en el volumen interno del crisol.

30 En una realización preferente, el radio R1 junto con la unión entre las paredes de la parte inferior y lateral se define por una ranura con una anchura, L1, y una profundidad, d1, que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior y se forma en la parte inferior y/o las paredes laterales. El radio de la ranura, R1, está comprendido preferentemente entre 5 y 25 mm, más preferentemente entre 10 y 17 mm, lo más preferentemente entre 12 y 15 mm. La anchura de la ranura, L1, está comprendida preferentemente entre 5 y 30 mm, más preferentemente

35 entre 10 y 20 mm, lo más preferentemente entre 12 y 17 mm. La profundidad de la ranura, d1, está comprendida preferentemente entre 1 y 8 mm, más preferentemente entre 2 y 6 mm, lo más preferentemente entre 3 y 5 mm.

En una realización, se proporciona una ranura en la parte inferior de la parte inferior, que se extiende a lo largo del perímetro de la última, y se une preferentemente con un radio de curvatura, R2, la porción de la parte inferior que es coplanar con el plano horizontal. En una realización alternativa, algunas o todas las paredes laterales (1b) comprenden una ranura lateral que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior, y se une con un radio de curvatura, R3, siendo la parte de cada pared lateral coplanar con el plano vertical. Además, en una tercera realización, el crisol comprende tanto tal ranura de la parte inferior como ranuras laterales.

45 Como se ha analizado anteriormente, dos paredes laterales adyacentes de tales crisoles forman una esquina que tiene un radio, R4, del orden de 5 a 25 mm para evitar tensiones por concentración en las mismas. En el revestimiento de sustancialmente el área completa de la parte inferior con semillas de cristalización rectangulares, es ventajoso que el radio, R4, formado en la esquina entre dos paredes laterales adyacentes esté definido por una ranura de esquina formada en una o ambas paredes laterales adyacentes que se extienden hacia arriba desde la

50 parte inferior a lo largo de la esquina entre dichas paredes adyacentes. Para simplificar la fabricación de tales crisoles, es preferente que la ranura de la esquina se extienda desde la parte inferior a la parte superior de las paredes laterales. Las ranuras de esquina que se extienden en las paredes laterales pueden ser del mismo tipo que se ha discutido anteriormente con respecto a la ranura de las partes inferiores o ranuras laterales que se extienden alrededor del perímetro de la parte inferior.

55 La parte inferior y las paredes del crisol se pueden revestir con material de revestimiento. En una realización preferente, la parte inferior comprende una ranura de la parte inferior que se extiende a lo largo del perímetro de la primera, siendo dicha ranura de la parte inferior llenada con un material de relleno de modo que el material de relleno está alineado con el plano horizontal. El material de relleno se puede obtener usando un material seleccionado entre el grupo de nitruro de silicio (S_3N_4), sialón, oxinitruro de silicio, cuarzo fundido o sílice fundido,

60 sílice sintético, metales de silicio, grafito, alúmina, materiales cerámicos a base de CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, ZrO_2 naturales o sintéticos o los precursores de los mismos (por ejemplo, siloxano, silazano, y similares), en la forma de:

- una capa de baja densidad, como una espuma, de densidad comprendida preferentemente entre 0,3 y
- 65 $1,6 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente entre 0,8 y $1,3 \text{ g/cm}^3$, o
- partículas, tales como fibras, cubiertas huecas, nanopartículas, partículas de mesoesferas, y mezclas de las

mismos, teniendo cada uno de los materiales mencionados anteriormente preferentemente un contenido de Fe inferior a 20 ppm, más preferentemente inferior a 5 ppm, lo más preferentemente inferior a 1 ppm. Si la parte inferior está revestida con un material de revestimiento, éste puede ser el mismo que el material de relleno que rellena la ranura de la parte inferior.

5 Para hacer crecer lingotes (cuasi) monocristalinos, la parte inferior se reviste preferentemente con al menos una semilla de cristalización. En la actualidad es preferente que sustancialmente el área completa de la parte inferior esté revestida con más de una semilla de cristalización. La ventaja de un crisol de acuerdo con la presente invención es que las semillas de cristalización se pueden extender hasta sustancialmente cada pared lateral extendiéndose con respecto a una parte de la ranura de la parte inferior o acoplándose parcialmente en una ranura lateral. De nuevo, es preferente que la ranura de la parte inferior esté rellena con un material de relleno para producir un flujo de calor sustancialmente homogéneo a través del área completa de la parte inferior del crisol, incluyendo el área de la ranura durante la etapa de cristalización.

15 La presente invención también se refiere al uso de un crisol como se ha definido anteriormente, para la producción de un lingote semiconductor cristalino, preferentemente de un lingote cuasi monocristalino. Una oblea semiconductor cristalina se puede producir al:

- 20 - proporcionar un crisol como se ha discutido anteriormente;
- formar un lingote semiconductor cristalino en dicho crisol mediante una técnica de Bridgman;
- extraer el lingote de dicho crisol y recortar cualquier capa defectuosa; y
- formar porciones con el lingote recortado de este modo para formar obleas semiconductoras.

25 El material semiconductor material es preferentemente silicio. A continuación, las obleas cristalinas se pueden extraer del lingote producido de este modo, y tales obleas cristalinas se pueden procesar adicionalmente para formar una celda fotovoltaica.

Breve descripción de las figuras

30 En las Figuras adjuntas se ilustran diversas realizaciones de la presente invención:

Figura 1: muestra de forma esquemática el crecimiento por cristalización de una materia prima fundida, usando semillas de cristalización, con un crisol (a) de la técnica anterior y (b) de acuerdo con la presente invención.

35 Figura 2: muestra de forma esquemática un corte lateral de la unión entre la parte inferior y la pared lateral (a) de un crisol de la técnica anterior, y (b) (e) de diversas realizaciones de la presente invención.

Figura 3: muestra de forma esquemática una vista en perspectiva de corte de un crisol de acuerdo con la presente invención.

Figura 4: muestra de forma esquemática una vista superior de dos realizaciones de un crisol de acuerdo con la presente invención.

40 Figura 5: muestra de forma esquemática el espesor de cristales transversales que crecen fuera de la pared lateral de un crisol (a) de la técnica anterior, y (b) de acuerdo con la presente invención.

Descripción detallada de la invención

45 Como se puede observar al comparar un crisol tradicional ilustrado en la Figura 1(a) con un crisol de acuerdo con la presente invención, representándose un ejemplo del mismo en la Figura 1(b), un crisol (1) de acuerdo con la presente invención es bastante similar a los crisoles usados en la técnica para el crecimiento de lingotes (cuasi) monocristalinos por ejemplo, de silicio, usando una técnica de Bridgman. Este comprende una parte inferior (1a) y paredes laterales (1b) hechas de un material refractario a base de óxido de silicio, tal como cuarzo o sílice fundido.

50 Puede tener una base circular, pero por lo general tiene una base cuadrada o rectangular. La parte inferior y las paredes laterales pueden comprender un revestimiento como se usa generalmente en la técnica de una capa con un espesor de unos pocos micrómetros, por ejemplo, de nitruro de silicio. La parte inferior (1a) del crisol puede estar revestida con semillas de cristalización (3) preferentemente que cubren sustancialmente el área completa de dicha parte inferior. En ambos tipos de crisoles, la parte inferior (1a) se une a las paredes laterales formando un radio de curvatura, R1, para evitar la formación de concentraciones de tensión en las esquinas y en los bordes. Un crisol de acuerdo con la presente invención se diferencia por sí mismo de los crisoles de la técnica anterior en la geometría de la unión entre la parte inferior (1a) y cada una de las paredes laterales (1b). La geometría de la unión es tal que una parte principal de cada una de las líneas de intersección (hv) que forman las intersecciones entre un primer plano horizontal (H) y la prolongación (V) de la parte vertical de cada pared lateral (1b) se localiza en las paredes laterales (1b), en la parte inferior (1a) o en el volumen interno del crisol. El plano horizontal (H) se define por la parte plana de la superficie superior de la parte inferior (1a).

60

Esta geometría tiene la ventaja de que las semillas de cristalización usadas para hacer crecer lingotes (cuasi) monocristalinos pueden cubrir sustancialmente el área completa de la parte inferior (1a), como se puede observar bien mediante la comparación del crisol de la técnica anterior en las Figuras 1(a) y 5(a) con crisoles de acuerdo con la presente invención en las Figuras 1(b) y 5(b). En los crisoles tradicionales, (véanse las Figuras 1(a) y 5(a)), las

65

semillas de cristalización, que deben reposar de forma horizontal en la parte inferior para asegurar un buen contacto térmico con la parte inferior (1a) del crisol, solamente pueden cubrir la porción horizontal de la parte inferior y se debe detener poco antes de que el radio, R , comience. De hecho, en los crisoles tradicionales, la parte inferior comienza a elevarse en la unión con las paredes laterales para formar un radio de curvatura R . Por lo tanto, las semillas se deben separar de las paredes laterales (1b) por una distancia de al menos R (R es generalmente del orden de 5 a 20 mm). Por otro lado, en un crisol de acuerdo con la presente invención, las semillas de cristalización (3) se pueden extender hasta las paredes laterales como se puede observar en las Figuras 1(b) y 5(b). Esta diferencia aparentemente pequeña tiene efectos significativos en la eficacia de la producción de lingotes (cuasi) monocristalinos. Como se ilustra de forma esquemática en la Figura 5(a), a medida que el calor se evacua a través de la parte inferior, los cristales unidireccionales, X_u , crecerán hacia arriba partiendo de la superficie fundida de las semillas (3), pero los cristales transversales, X_t , también crecerán hacia abajo partiendo de las paredes laterales (1b). El avance del frente térmico se controla de modo que tenga una forma plana o, preferentemente convexa (véase la Figura 1(a) y (b)) que estimula el crecimiento de los cristales verticales, X_v , en detrimento de los cristales laterales, X_l , pero los últimos también pueden crecer con respecto a una distancia, t_1 , de unos pocos centímetros, e interrumpir la red cristalina unidireccional a una cierta distancia del lingote. A continuación sigue que cada lado lateral de un lingote se debe recortar unos pocos centímetros antes del corte de las obleas del mismo, lo que representa una seria limitación para la eficacia del método.

Si el plano horizontal (H) y la prolongación (V) de la parte vertical de la superficie interna de cada pared lateral (1b) hacen intersección (hv) entre sí dentro del volumen interno del crisol (1) o en la parte inferior o la correspondiente pared lateral, las semillas (3) pueden cubrir sustancialmente el área completa de la parte inferior (1a), bastante cerca, si no en contacto con las paredes laterales (1b) como se ilustra en la Figura 5(b). En estas condiciones, se ha observado del tamaño, t_2 , de los cristales laterales, X_l , era sustancialmente menor que el tamaño de los cristales, t_1 , obtenidos con crisoles de la técnica anterior (comparar las Figuras 5(a) y (b)). La reducción del tamaño de los cristales laterales, X_l , representa una ventaja económica sustancial con respecto al método de la técnica anterior, porque el espesor de un lingote se debe recortar para la producción de obleas de calidad fotovoltaica se controla con el mayor de los cristales laterales, X_l , y la cantidad de material de desecho de alto valor se reduce en consecuencia. Además, el cristal transversal de dimensiones más grandes interrumpirá la red cristalina del cristal unidireccional con respecto a una profundidad mayor que los cristales transversales de tamaño más pequeño. Es evidente que el material de desecho se puede volver a usar como materia prima y se puede fundir de nuevo, pero este método requiere bastante consumo de energía.

La línea de intersección (hv) entre el plano horizontal (H) definido por la parte plana de la superficie superior de la parte inferior (1a) con la prolongación de la parte vertical (V) de la superficie interior de cada pared lateral (1b) se puede incluir dentro del volumen interno del crisol (1) o en la parte inferior o en la pared lateral correspondiente definiendo el radio R_1 a lo largo de la unión entre la parte inferior (1a) y paredes laterales (1b) mediante una ranura (8a, 8b) de anchura, L_1 (L_{1a} , L_{1b}) y profundidad, d_1 (d_{1a} , d_{1b}) que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior (1a) y se forma en la parte inferior (1a) y/o en las paredes laterales (1b). Diferentes realizaciones de tales ranuras se ilustran en la Figura 2(b) (e) en comparación con un crisol tradicional en la Figura 2(a). Algunos valores habituales de un radio de la ranura, R_1 , están comprendidos entre 5 y 25 mm, preferentemente entre 10 y 17 mm, más preferentemente entre 12 y 15 mm. Una ranura puede tener una anchura, L_1 , comprendida entre 5 y 30 mm, preferentemente entre 10 y 20 mm, más preferentemente entre 12 y 17 mm. Una profundidad de ranura habitual, d_1 , está comprendida entre 1 y 8 mm, más preferentemente entre 2 y 6 mm, lo más preferentemente entre 3 y 5 mm.

Como se ilustra en la Figura 2(c) y (d), la parte inferior (1a) puede comprender una ranura de la parte inferior (8a) que se extiende a lo largo del perímetro de la primera. En una realización preferente, la ranura de la parte inferior (8a) se une con un radio de curvatura, R_2 , a la porción de la parte inferior (1a) que es coplanar con el plano horizontal (H). En una realización alternativa, ilustrada en la Figura 2(b), todas las paredes laterales (1b) comprenden una ranura lateral (8b) que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior (1a). Al igual que la ranura de la parte inferior (8a), cada ranura lateral (8b) se puede unir con un radio de curvatura, R_3 , a la parte de cada pared lateral (1b) que es coplanar con el plano vertical (V). Por último, tanto la parte inferior (1a) como cada una de las paredes laterales (1b) se pueden proporcionar con una ranura de la parte inferior (8a) y una ranura lateral (8b), respectivamente, que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior (1a) como se ilustra en la Figura 2(e).

Dado que las esquinas entre dos paredes laterales adyacentes por lo general forman un radio, R_4 , como se ilustra en la vista superior de la Figura 4(a), una semilla de cristalización cuadrada o rectangular que cubre una porción de la parte inferior que comprende tal esquina se debería separar de las paredes laterales por una distancia de al menos R_4 . Este problema se puede resolver cortando la(s) esquina(s) de las semillas que cubrirán una porción de la esquina de la parte inferior con un radio de emparejamiento, R_4 , de modo que tales semillas de la esquina puedan revestir toda el área de la esquina. Una solución alternativa se ilustra en la Figura 4(b) en la que las paredes laterales (1b) del crisol se pueden proporcionar con una ranura similar a la ranura de la parte inferior (8a) y/o ranura lateral (8b) que se ha discutido anteriormente, pero que se extiende hacia arriba desde la parte inferior a lo largo de la intersección entre dos paredes laterales adyacentes (1b). Para facilitar el procesamiento, es preferente que tales ranuras se extiendan desde la parte inferior a la parte superior de las paredes laterales, pero esto no es obligatorio, siempre y cuando se extiendan hacia arriba hasta una altura superior al espesor de una semilla de cristalización.

Se sabe bien que la parte inferior y las paredes laterales de un crisol se pueden revestir con una capa de un material de revestimiento, tal como, por ejemplo, nitruro de silicio para reducir las interacciones entre el material del crisol y la materia prima fundida altamente reactiva. Para controlar la forma y la velocidad del frente de cristalización en avance (véase la Figura 1), es importante que el calor se retire a través de la parte inferior (1a) de una manera controlada y homogénea. Dado que el aire es un buen aislante, el flujo de calor desde una semilla de cristalización (3) a través de la parte inferior (1a) se realizará a una tasa más elevada en la porción plana de la parte inferior, en la que se puede asegurar un buen contacto térmico con la semilla (3) que con respecto a la ranura, en la que un bolsillo de aire separa la superficie inferior de la semilla de la superficie de la parte superior de la parte inferior (véase la Figura 5(b)). Por esta razón, puede ser ventajoso rellenar una ranura de la parte inferior (8a) con un material de relleno, para homogeneizar el flujo de calor desde la semilla de cristalización a través de la parte inferior con respecto a toda el área de la parte inferior. El material de relleno se debería descargar con la porción plana de la parte inferior, para asegurar un contacto térmico bueno y homogéneo con las semillas de cristalización con respecto a toda el área de la parte inferior. El material de relleno o precursor del mismo puede ser uno o más de nitruro de silicio (S_3N_4), sialón, oxinitruro de silicio, siloxano, silazano, cuarzo fundido o sílice fundido, sílice sintético, metales de silicio, grafito, alúmina, materiales cerámicos a base de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 naturales o sintéticos en forma de:

- una capa de baja densidad, como una espuma, de densidad comprendida preferentemente entre 0,3 y $1,6 \text{ g/cm}^3$, más preferentemente entre 0,8 y $1,3 \text{ g/cm}^3$, o
- partículas, tales como fibras, cubiertas huecas, nanopartículas, partículas de mesoesferas, y mezclas de los mismos, teniendo cada uno de los materiales mencionados anteriormente preferentemente un contenido de Fe inferior a 20 ppm, más preferentemente inferior a 5 ppm, lo más preferentemente inferior a 1 ppm. Si la parte inferior o paredes laterales están revestidas con un material de revestimiento, es preferente que el material de relleno sea el mismo o similar al material de revestimiento.

El presente crisol es ventajoso para su uso con una semilla de cristalización (3). Una semilla de cristalización (3) es una placa cristalina de un espesor de aproximadamente 5 a 25 mm, preferentemente, de 8 a 15 mm, más preferentemente de 10 a 12 mm. Una semilla más fina es ventajosa en términos de costes, en particular si es monocristalina, y en términos de tasa de extracción de calor. Sin embargo, es más problemático controlar que la superficie superior de la semilla se funda, aunque no en la parte inferior, a medida que el espesor de la semilla disminuye. Por lo tanto, el espesor óptimo de las semillas de cristalización para una aplicación dada depende de la experiencia del operador y del equipo usado. Tales semillas de cristalización son preferentemente un semiconductor monocristalino para crecimiento de lingotes de semiconductor (cuasi) monocristalino. Un crisol de acuerdo con la presente invención es el más ventajoso cuando la semilla de cristalización (3), o preferentemente varias de tales semillas de cristalización (3) colocadas lado a lado, revisten sustancialmente toda el área de la parte inferior del crisol (1a), sustancialmente en contacto con, o muy cerca de las paredes laterales. En el caso de una ranura de la parte inferior (8a) proporcionada en la parte inferior (véase la Figura 2(c) y (d)) una semilla de cristalización (3) puede alcanzar una pared lateral extendiéndose sobre la ranura de la parte inferior (8a) (véase la Figura 5(b)). En el caso de una ranura lateral (8b) proporcionada en una pared lateral, una semilla de cristalización se puede extender hacia arriba e incluso más allá del plano vertical (V) definido por la parte plana de dicha pared lateral (con la condición de que la semilla de cristalización tenga un espesor inferior a la longitud (L1b) de dicha ranura lateral (8b)). Como se ilustra en la Figura 5, esto permite una reducción sustancial del tamaño, t_2 , de los cristales transversales, X_i , que crecen desde las paredes laterales (1b) después de cristalización (5b) de la materia prima fundida (5a).

Un crisol de acuerdo con la presente invención es adecuado para la producción de lingotes semiconductores cristalinos. Dado que esto permite que una parte más grande del área de la parte inferior se cubra con semillas de cristalización (3), es particularmente adecuado para la producción de lingotes (cuasi) monocristalinos. En particular, se puede usar para la producción de lingotes de silicio.

Por lo tanto, un lingote (cuasi) monocristalino se puede producir de forma ventajosa con las siguientes etapas:

- (a) proporcionar un crisol como se ha analizado anteriormente, y depositar al menos una semilla de cristalización (3) en la parte inferior (1a) (véase la Figura 1(b)); es muy preferente que sustancialmente toda el área de la parte inferior del crisol (1a) se revista con al menos dos semillas de cristalización colocadas lado a lado, con sus superficies superiores de forma preferente sustancialmente paralelas entre sí, y más preferentemente coplanares y cubriendo sustancialmente el área completa de la parte inferior, cercana o frente a las paredes laterales (1b);
- (b) rellenar el crisol con una carga de materia prima de material semiconductor;
- (c) controlar la temperatura en el crisol para asegurar que la materia prima está fundida completamente (5a) y la superficie superior solamente de la al menos una semilla de cristalización también está fundida; algunos hornos diseñados de forma específica para un método de Bridgman y provistos con un disipador de calor y sistemas de control de temperatura precisos están disponibles en el mercado;
- (d) extraer el calor a través de la parte inferior del crisol para evitar que la superficie inferior de la menos una semilla de cristalización se funda e iniciar la cristalización orientada (5b) de la materia prima (véase la Figura 1(b)).

A continuación, un lingote cristalizado de este modo se puede extraer del crisol. En caso de que la base del lingote se extienda lateralmente en una ranura lateral (8b), es posible que haya que romper el crisol, pero esto no es un inconveniente debido a que tales crisoles rara vez se vuelven a reutilizar. Una capa defectuosa se debe recortar de

los lados del lingote. El espesor de tal capa defectuosa corresponde a la longitud de los cristales transversales, X_t , y la zona del cristal unidireccional, X_u , cuya red cristalina se interrumpe con los cristales transversales intrusos. Gracias al diseño original de la presente invención, el espesor de dicha capa de interrupción se reduce en varios centímetros de acuerdo con lo experimentado con los crisoles tradicionales, a unos pocos milímetros hasta un par de centímetros, solamente con un crisol de acuerdo con la presente invención. El lingote recortado de este modo está listo para formar porciones para producir obleas. Con silicio, tales obleas son adecuadas para su uso como células fotovoltaicas.

5

10 Un crisol de acuerdo con la presente invención se puede producir como se realiza de forma tradicional con crisoles convencionales, proporcionando un molde de cavidad hembra y un émbolo macho que define el volumen interno del crisol. Cuando se introduce en la cavidad hembra, el émbolo macho deja un espacio correspondiente al espesor deseado del crisol. Un trozo de material refractario, generalmente a base de óxido de silicio, tal como sílice fundido, se vierte en el espacio entre las partes hembra y macho de la herramienta. La herramienta y la parte refractaria se calientan y a continuación se ponen al fuego para fijar el material refractario. El émbolo se retira a continuación y el

15 crisol se extrae de la cavidad hembra. En el caso de un crisol que comprende una ranura de la parte inferior (8a) solamente, el émbolo se puede retirar sin ninguna dificultad. En el caso de que el crisol comprenda una ranura lateral (8b), la retirada del émbolo requiere medidas específicas. Por ejemplo, la parte del émbolo que forma la ranura lateral puede estar hecha de un material que se degrada con el calentamiento al fuego. De esta manera, la parte prismática del émbolo que permanece después del calentamiento al fuego también se puede retirar como se sabe bien en la técnica. En otra realización, el émbolo macho puede ser un conjunto de una parte prismática, central y partes periféricas que definen en conjunto el volumen interno del crisol. Después del desmoldeo, el émbolo ensamblado se puede desmontar y la parte prismática, central se puede retirar primero. Cada parte periférica se puede desplazar primero hacia el centro de la parte inferior y a continuación se puede retirar verticalmente fuera del

20 crisol.

25

REIVINDICACIONES

1. Crisol (1) para la producción de lingotes semiconductores cristalinos, comprendiendo dicho crisol un volumen interno definido por una parte inferior (1a) cuya superficie superior comprende una parte plana que define un primer plano horizontal (H) y paredes laterales periféricas (1b) cada una comprendiendo una superficie interna que comprende una parte plana vertical, que define un plano vertical (V), y perpendicular al primer plano horizontal (H), uniéndose dichas paredes laterales (1b) a la parte inferior (1a) en el perímetro del último formando un radio de curvatura, R1, de al menos 1 mm, **caracterizado por que**, la línea de intersección (hv) que forma la intersección entre el primer plano horizontal (H) y los planos verticales (V) definida por las partes planas verticales de cada pared lateral (1b) se sitúa completamente en las paredes laterales (1b), en la parte inferior (1a), o en el volumen interno del crisol.
2. Crisol de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el radio R1 a lo largo de la unión entre la parte inferior (1a) y las paredes laterales (1b) se define por una ranura (8a, 8b) de anchura, L1 (L1a, L1b) y profundidad, d1 (d1a, d1b) que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior (1a) y se forma en la parte inferior (1a) y/o las paredes laterales (1b) y en el que el radio de la ranura, R1, está comprendido preferentemente entre 5 y 25 mm, la anchura de la ranura, L1, está comprendida preferentemente entre 5 y 30 mm, y/o la profundidad de la ranura, d1, está comprendida preferentemente entre 1 y 8 mm.
3. Crisol de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la parte inferior (1a) comprende una ranura de la parte inferior (8a) que se extiende a lo largo del perímetro de la primera y que se une preferentemente con un radio de curvatura, R2, a la porción de la parte inferior (1a) que es coplanar con el plano horizontal (H).
4. Crisol de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en el que todas las paredes laterales (1b) comprenden una ranura lateral (8b) que se extiende a lo largo del perímetro de la parte inferior (1a) y que se une con un radio de curvatura, R3, a la parte de cada pared lateral (1b) que es coplanar con el plano vertical (V).
5. Crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dos paredes laterales adyacentes (1b) forman una esquina que tiene un radio, R4, definido por una ranura de esquina formada en una o ambas paredes laterales adyacentes (1b) que se extienden hacia arriba desde la parte inferior a lo largo de la esquina entre dichas dos paredes adyacentes, extendiéndose la ranura de la esquina preferentemente desde la parte inferior a la parte superior de las paredes laterales (1b).
6. Crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la parte inferior (1a) y/o las paredes laterales (1b) están revestidas con material de revestimiento.
7. Crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que la parte inferior (1a) comprende una ranura de la parte inferior (8a) que se extiende a lo largo del perímetro de la primera, siendo llenada dicha ranura de la parte inferior (8a) con un material de relleno de modo que el material de relleno está alineado con el plano horizontal (H), en el que dicho material de relleno se selecciona preferentemente entre el grupo de nitruro de silicio (Si_3N_4), sialón, oxinitruro de silicio, cuarzo fundido o sílice fundido, sílice sintético, metales de silicio, grafito, alúmina, materiales cerámicos a base de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 naturales o sintéticos en forma de:
- una capa de baja densidad, como una espuma, de densidad comprendida preferentemente entre 0,3 y 1,6 g/cm^3 , más preferentemente entre 0,8 y 1,3 g/cm^3 , o
 - partículas, tales como fibras, cubiertas huecas, nanopartículas, partículas de mesoesferas, y mezclas de las mismas, teniendo cada uno de los materiales mencionados anteriormente preferentemente un contenido de Fe inferior a 20 ppm, más preferentemente inferior a 5 ppm, lo más preferentemente inferior a 1 ppm.
8. Crisol de acuerdo con las reivindicaciones 6 y 7, en el que la parte inferior (1a) está revestida con un material de revestimiento que es el mismo que el material de relleno que rellena la ranura de la parte inferior (8a).
9. Crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la parte inferior (1a) está revestida con al menos una semilla de cristalización (3), de forma preferente, sustancialmente el área completa de la parte inferior (1a) está revestida con más de una semilla de cristalización (3).
10. Crisol de acuerdo con la reivindicación precedente, en el que las semillas de cristalización (3) se extienden sobre una parte de la ranura de la parte inferior (8a).
11. Uso de un crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para la producción de un lingote semiconductor cristalino, preferentemente un lingote de silicio, más preferentemente un lingote de silicio cuasi monocristalino.
12. Método para la fabricación de una oblea semiconductor cristalina que comprende las siguientes etapas:

- (a) proporcionar un crisol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- (b) formar un lingote semiconductor cristalino en dicho crisol mediante una técnica de Bridgman, en el que el semiconductor es preferentemente silicio;
- (c) extraer el lingote de dicho crisol y recortar cualquier capa defectuosa; y
- 5 (d) formar porciones con el lingote recortado de ese modo para formar obleas semiconductoras.

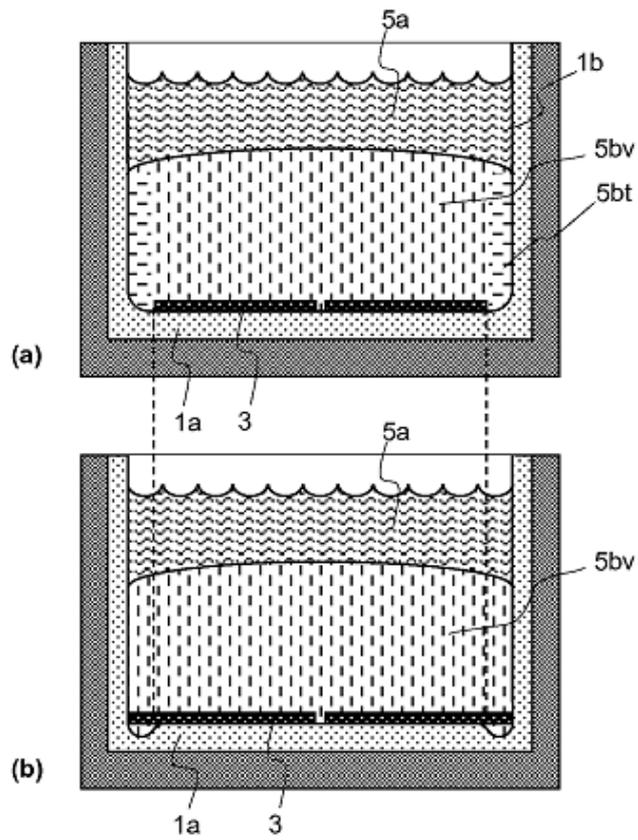


FIGURA 1

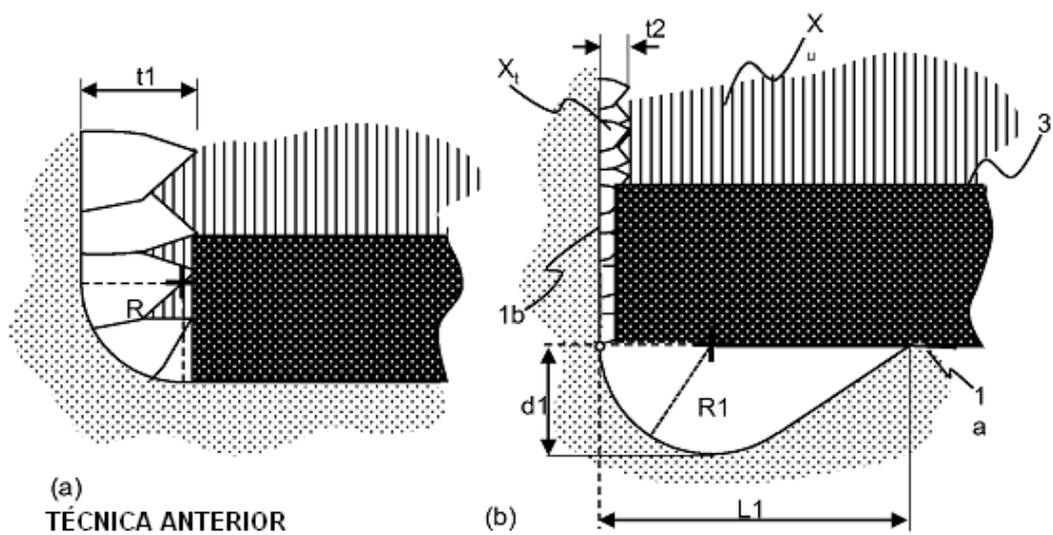


FIGURA 5

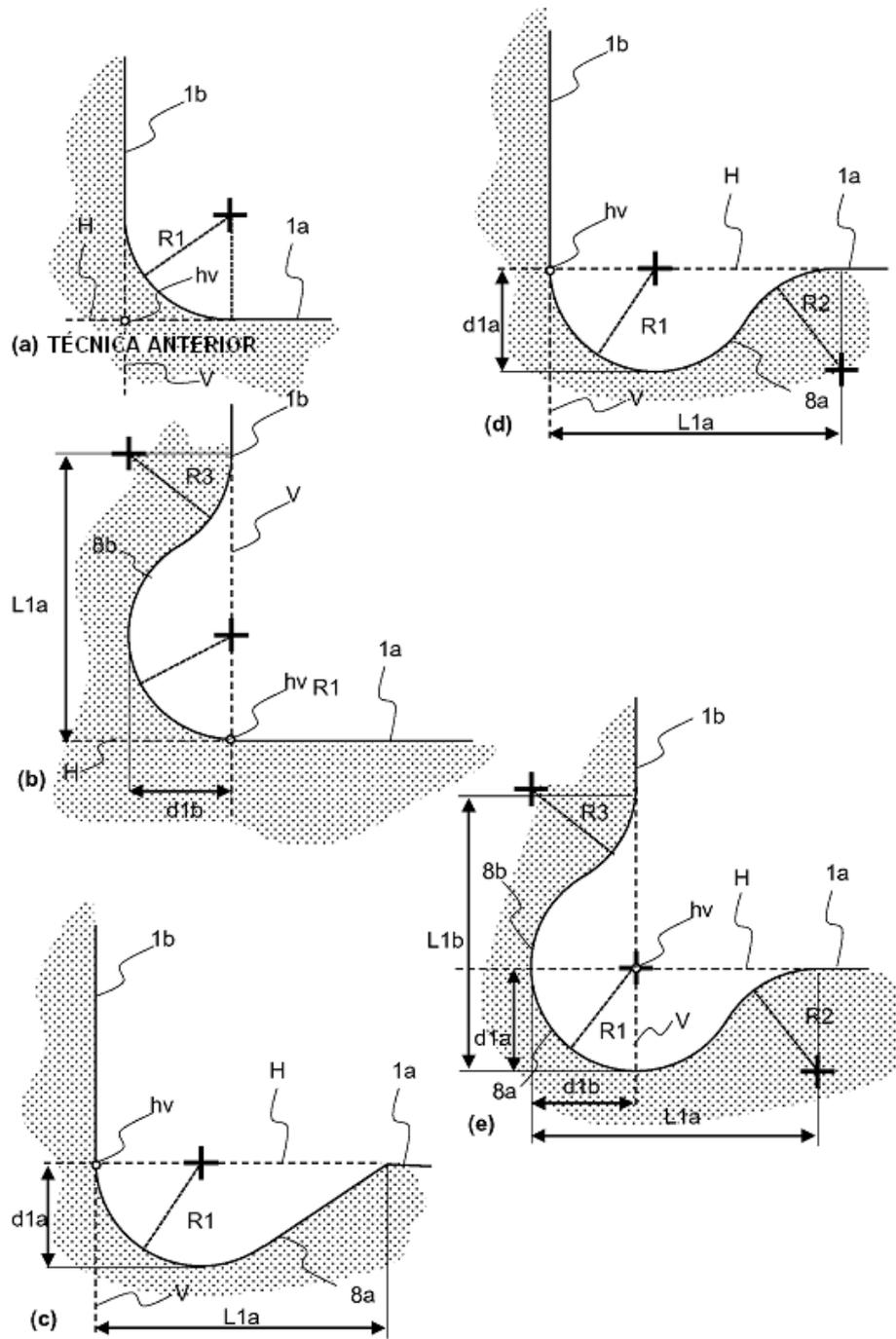


FIGURA 2

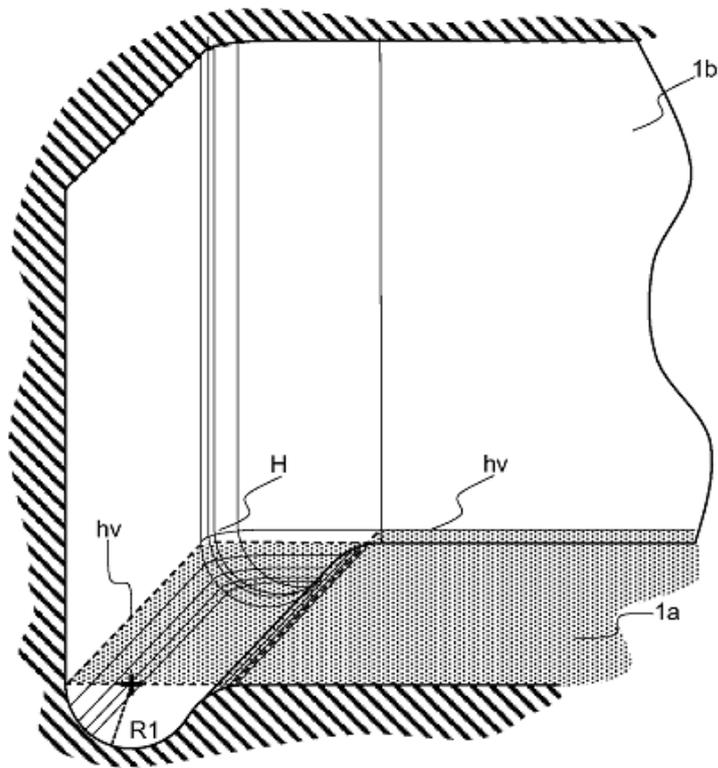


FIGURA 3

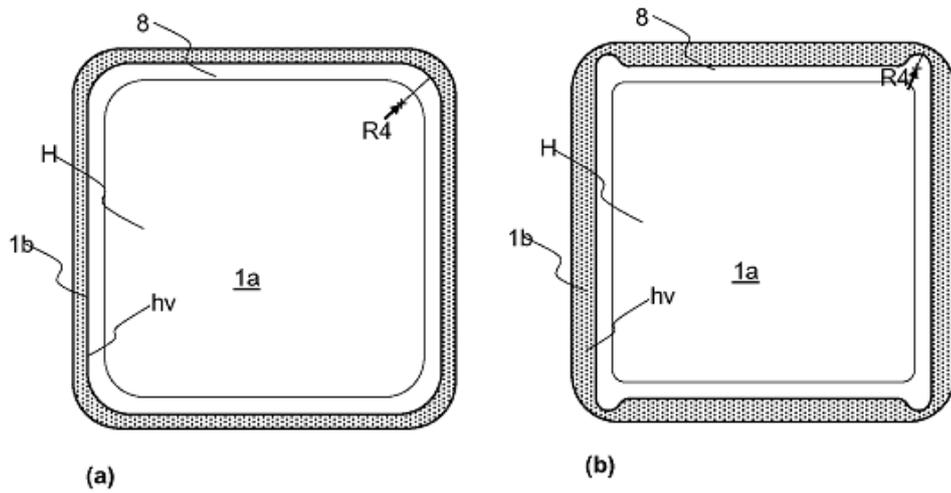


FIGURA 4