

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 407**

51 Int. Cl.:

C30B 11/00 (2006.01)

C30B 29/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2015** **PCT/EP2015/071757**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016** **WO16046213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2015** **E 15766540 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018** **EP 3198061**

54 Título: **Crisol para la solidificación direccional de silicio multicristalino o casi-monocristalino por recogida de gérmenes**

30 Prioridad:

26.09.2014 FR 1459148

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

13.05.2019

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
25, Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D"
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**JOUINI, ANIS;
DREVET, BÉATRICE;
PLASSAT, NELLY;
PONTHEINER, DAMIEN y
LAURENT, JULIEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 712 407 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 solidificación direccional de silicio multicristalino o casi-monocristalino por recogida de gérmenes

La presente invención se refiere al campo de los crisoles para la fabricación, por solidificación direccional, de lingotes de silicio, especialmente por recogida de gérmenes. Estos lingotes de silicio pueden ser de silicio multicristalino, o de silicio casi-monocristalino (también denominado silicio mono-like) o también de silicio multicristalino denominado (HP) (en inglés "high performance multicrystalline"). Un lingote de silicio multicristalino HP puede obtenerse por solidificación dirigida con recogida de cristalización a partir de un polvo o de trozos de silicio.

Las células fotovoltaicas (PV) son mayoritariamente fabricadas a partir de silicio mono- o multi-cristalino, en industrias que utilizan la solidificación de lingotes de silicio a partir de un baño de silicio líquido contenido en un crisol. Los lingotes de silicio multicristalino se elaboran por fusión de una carga de silicio seguida de una solidificación direccional. Este procedimiento es muy eficaz para cristalizar grandes volúmenes de silicio y el tamaño de los lingotes es modulable con respecto a la dimensión de los crisoles. Por el contrario, no da total satisfacción en términos de pureza.

En efecto, el material constitutivo de estos crisoles es de fuerte concentración de impurezas. Así, los crisoles utilizados para la cristalización de lingotes de silicio multicristalino o mono-like son fabricados generalmente a partir de sílice que posee de promedio un porcentaje de pureza del 99,6%. Estos crisoles poseen por lo tanto impurezas a un porcentaje del orden de 0,4% en masa y representadas por lo esencial por unos óxidos como: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , Na_2O , CaO y K_2O .

Además, es de práctica corriente, con fines de facilitar el desmoldeo del lingote de silicio solidificado, depositar antes del uso un revestimiento anti-adherente a base de nitruro de silicio (Si_3N_4) sobre las paredes internas del crisol. Ahora bien, el revestimiento anti-adherente de Si_3N_4 representa él también una fuente de contaminación.

En consecuencia, el contacto directo del silicio de muy alta pureza (11 N) con las paredes internas del crisol revestidas de un polvo a base de Si_3N_4 , ambas de menor pureza que el silicio, es fuente de contaminación del lingote final. Este lingote está inevitablemente contaminado por difusión en estado sólido de impurezas tales como Fe, Al, Cu, Co, Mn, Cr y la presencia de estas impurezas en la oblea final degrada considerablemente el rendimiento fotovoltaico final de la célula solar.

Esta contaminación significativa del lingote de silicio se traduce en particular sobre un grosor del orden de dos a tres centímetros de grosor para el multicristalino y del orden de 3 a 5 centímetros para el mono-like y el multicristalino HP, localizado en la zona que estaba en contacto con la pared de fondo del crisol durante la cristalización del silicio fundido. Las propiedades eléctricas se encuentran fuertemente degradadas.

Esta zona, también denominada "zona roja" (zona cuya vida útil de los portadores minoritarios es inferior a 2 μs) se constata por varios grupos industriales [Guerrero 2012].

Este fenómeno de contaminación es también más perjudicial durante la elaboración de los lingotes de silicio mono-like (o casi-mono) que se obtienen clásicamente solidificando el silicio por epitaxia a partir de uno o varios gérmenes monocristalinos de gran pureza, dispuestos en el fondo del crisol. En efecto, a partir de la primera utilización, estos gérmenes se encuentran contaminados por la difusión de las impurezas metálicas y del oxígeno que proviene del conjunto crisol/revestimiento anti-adherente. Se encuentran entonces integrados en el 30% de la materia constitutiva de la zona roja, lo que impide su reutilización y aumenta el coste de los lingotes mono-like.

Un ejemplo de cartografía de la vida útil de los portadores de carga sobre una lámina cortada en el centro de un lingote de silicio mono-like de tamaño G2 (40 cm x 40 cm x 17 cm) se ilustra en la figura 1. La parte baja del lingote afectada por la zona roja puede representar alrededor del 30% (18 kg) de la carga cristalizada (60 kg) y ser inexplorable para fabricar unas obleas.

El documento DE102012100147 representa un crisol para el crecimiento de silicio monocristalino, que comprende un fondo que tiene una barrera de difusión amovible de cuarzo.

La presente invención pretende precisamente proponer un nuevo crisol para la fabricación por solidificación dirigida de un lingote de silicio, especialmente por recogida de gérmenes que permite reducir significativamente este fenómeno de contaminación.

Más precisamente, la invención se refiere a un crisol adaptado para la fabricación de lingotes de silicio multicristalino o casi-mono-cristalino, ventajosamente dotados de una parte baja de lingote denominada también "zona roja" (es decir de una zona en la que la vida útil de los portadores minoritarios es inferior a 2 μs), que se reduce considerablemente en términos de volumen. Frente a esta disminución de la zona roja, se incrementa el rendimiento en materia purificada.

Por otro lado, la utilización de un crisol conforme a la invención para la cristalización de silicio casi-monocristalino por recogida de gérmenes es ventajosamente propicio a la reutilización de estos gérmenes.

Más precisamente, la presente invención se refiere a un crisol para la solidificación direccional de un lingote de silicio, como se describe en la reivindicación 1.

La invención se refiere también a un procedimiento de solidificación direccional de un lingote de silicio con la ayuda de un crisol según la invención. El procedimiento según la invención puede comprender especialmente al menos las etapas que consisten en

a) disponer de un molde en el que se dispone al menos una cavidad delimitada por unas paredes laterales y de fondo destinadas a constituir un soporte para el moldeo de silicio en fusión,

b) poner en contacto dichas paredes con silicio fundido, y

c) someter dicho silicio en estado fundido a condiciones propicias para su solidificación en dicha cavidad, siendo la solidificación del silicio realizada al contacto, directo o de proximidad, de un elemento amovible dispuesto entre dicha pared de fondo de dicha cavidad y dicho silicio en fusión.

Por cara interna del molde, se entiende la cara de la cavidad del molde destinada a recibir el silicio en fusión. Con fines de simplificación de lenguaje, el fondo de la cara interna del molde podrá identificarse a continuación como "fondo del molde".

Otras características, ventajas y modos de aplicación del crisol según la invención y del procedimiento según la invención destacarán mejor a partir de la lectura de la descripción detallada siguiente, del ejemplo de realización de la invención y al examen de los dibujos anexos, en los que:

- la figura 1 representa una cartografía de la vida útil de los portadores de carga de una lámina vertical de un lingote de silicio mono-like de tamaño G2 de la técnica anterior,

- la figura 2 ilustra una configuración de posicionamiento del elemento barrera entre el fondo del molde y el silicio en estado fundido,

- la figura 3 representa un modo de realización particular del elemento barrera,

- la figura 4 ilustra una variante de configuración de posicionamiento del elemento barrera entre la pared de fondo del molde y el silicio en estado fundido,

- la figura 5 representa, en forma de un gráfico, la vida útil de los portadores de carga en función de la altura de medición a partir de la parte baja del lingote, en unos lingotes mono-like obtenidos gracias a unos crisoles según la invención y según la técnica anterior utilizados con condiciones de realización de procedimiento similares.

Conviene señalar que, por razones de claridad, los diferentes elementos en las figuras se representan a escala libre, no respetándose las dimensiones reales de las diferentes partes.

Como se ilustra en las figuras 1 a 3, un crisol 11 según la invención comprende un molde 1 destinado a recibir silicio en fusión 10. La cavidad 2 del molde se delimita por al menos una pared vertical 3 y por un fondo 4. El crisol comprende además un elemento amovible 5 dispuesto directa o indirectamente sobre el fondo del molde. Como se ilustra en las figuras 2 y 3, el molde puede comprender unos gérmenes de silicio 6 dispuestos sobre el fondo de la cavidad 2 del molde y el elemento amovible está interpuesto entre los gérmenes de silicio y dicho fondo. Por otro lado, para facilitar el desmoldeo del lingote después de la solidificación y enfriamiento, la cavidad del molde puede estar recubierta de un revestimiento anti-adherente 7 ventajosamente de nitruro de silicio del cual al menos una parte está intercalada entre el elemento amovible 5 y el fondo de la cavidad. Como se ilustra, por ejemplo, en la figura 1, el revestimiento anti-adherente puede recubrir totalmente el fondo de la cavidad, así como al menos parcialmente, incluso totalmente las paredes verticales de la cavidad 3.

Como se destaca en los ejemplos siguientes, el crisol según la invención permite concentrar a nivel del grosor e de la capa barrera, las impurezas que difunden de la materia que forma el fondo del molde, incluso del revestimiento anti-adherente si está presente, en superficie de esta pared de fondo. La contaminación de la parte baja del lingote está, gracias a este fenómeno de retención a nivel de la capa barrera, considerablemente reducida.

Como se detalla a continuación, el grosor de la capa barrera es ventajosamente al menos igual y preferentemente superior a la distancia de difusión d, calculada según la convención

$$d=(D t)^{1/2}$$

En la que D es el coeficiente de difusión máxima constatada entre las impurezas presentes en el elemento amovible y t es el tiempo pasado a alta temperatura durante el ciclo térmico de cristalización.

- 5 Como se ha enunciado anteriormente, el crisol conforme a la invención está formado de un molde y de un elemento amovible formado en todo o parte de una capa denominada barrera, dedicada a constituir una barrera de difusión a las impurezas metálicas.

Elemento amovible

- 10 Para constituir una barrera de difusión para las impurezas metálicas (tales como Fe, Al, Cu, Co, Mn, Cr) el material constitutivo de la capa barrera debe presentar una pureza en masa superior o igual al 99,95%, preferentemente superior o igual al 99,98%, incluso superior o igual al 99,996%, preferiblemente superior o igual al 99,998%.

- 15 Como se ha enunciado anteriormente, el material que forma la capa barrera se selecciona entre la sílice SiO_2 , el nitruro de silicio Si_3N_4 , el carburo de silicio SiC , el carbonitruro de silicio, el oxinitruro de silicio, el grafito y sus mezclas.

- 20 La capa barrera puede ser una combinación de materiales seleccionados de la lista antes citada. En particular, puede tratarse de una mezcla de varios compuestos, a partir del cual se elabora una capa barrera de composición homogénea.

- 25 La capa barrera puede también estar constituida por un apilamiento de revestimientos, que se superponen preferentemente los unos a los otros totalmente, siendo cada revestimiento de un material seleccionado de la lista antes citada. Los revestimientos pueden presentar un grosor idéntico. En una variante, los grosores de los revestimientos pueden ser diferentes. Por ejemplo, la capa barrera puede estar constituida de un apilamiento de dos revestimientos, presentando uno de los revestimientos un grosor al menos dos veces superior al otro.

Según un primer modo de realización, esta capa barrera constituye el elemento amovible.

- 30 Según un segundo modo de realización, esta capa barrera forma sólo una parte del elemento amovible.

- 35 Así, según una primera variante, la capa barrera puede estar presente en la superficie de un soporte y su conjunto constituye el elemento amovible. El soporte en la superficie del cual puede aparecer la capa barrera está preferentemente en forma de una placa soporte, revestida al menos parcialmente, incluso y preferiblemente por la capa barrera totalmente.

- 40 Así, el elemento amovible puede estar formado de al menos una placa soporte de un material seleccionado entre el silicio, el grafito o un compuesto carbono/carbono, y sus mezclas, y revestida de dicha capa barrera, preferentemente constituida de carburo de silicio SiC .

- 45 Este soporte puede estar en todo o en parte constituido por un germen de silicio y la capa barrera está entonces preferiblemente depositada por CVD (Chemical Vapor Deposition) sobre la cara del germen en contacto con el fondo del crisol. Tal germen de silicio es ventajosamente monocristalino y presenta una densidad de dislocaciones inferior a 100 m^{-2} .

- En una variante, puede estar en todo o en parte constituido por un material constituido por el grafito, un compuesto carbono/carbono y sus mezclas y la capa barrera puede entonces depositarse ventajosamente sobre dicho soporte por CVD o por CVI (Chemical Vapour Infiltration).

- 50 Según otra variante del segundo modo de realización, ilustrada en la figura 4, la capa barrera, depositada o no sobre el soporte, puede estar revestida en superficie de un revestimiento anti-adherente, que permite facilitar el desmoldeo del lingote. En particular, este revestimiento anti-adherente puede ser de un material que presenta una pureza en masa al menos igual a la pureza en masa del material constitutivo de la capa barrera. Así, en el caso en el que el revestimiento anti-adherente está dispuesto entre la capa barrera y el silicio en fusión, se evita una contaminación del baño de silicio en fusión por las impurezas del revestimiento anti-adherente.

Un revestimiento anti-adherente adaptado está, en particular, constituido de nitruro de silicio de pureza en masa de al menos un 99,95%, y obtenido por ejemplo por nitruración de un polvo de silicio ultrapuro.

- 60 En lo que se refiere a la forma, las dimensiones y la disposición de la capa barrera, éstas son por un lado propicias a superponerse a la totalidad de la superficie de fondo del molde y la capa barrera está dotada de un grosor apto para actuar como barrera eficaz a lo largo de la cristalización. Preferentemente, la longitud y la anchura de la capa barrera son sustancialmente iguales a la longitud y a la anchura del elemento amovible, respectivamente.

- 65 Como se ha descrito anteriormente, en un modo de realización, la capa barrera puede estar presente en superficie de un soporte que se presenta en forma de una placa y su conjunto constituye el elemento amovible. En este caso,

al menos una gran cara del soporte está totalmente revestida por la capa barrera. El soporte así revestido constituye un elemento amovible que forma así una barrera de difusión compuesta. Cuando sólo una gran superficie del soporte está revestida, es ventajoso que el soporte esté dispuesto entre la capa barrera y el fondo del molde. Se evita así una eventual contaminación del baño de silicio por el soporte.

5 Cuando el soporte es de grafito y/o de un compuesto carbono/carbono, puede ser ventajoso que las dos grandes caras opuestas del soporte, incluso que el soporte entero esté revestido por la capa barrera.

10 En el caso particular en el que el soporte es un germen de silicio del cual una gran cara está recubierta por la capa barrera, la capa barrera está ventajosamente dispuesta en frente del fondo del molde. Un germen de silicio presenta ventajosamente una forma de pavimento, preferentemente de sección longitudinal cuadrada, del cual un lado es ventajosamente un múltiplo de 156 mm (es decir un múltiplo de una dimensión estándar actual de una célula fotovoltaica).

15 En otra variante, en la que la capa barrera, depositada o no sobre un soporte, está recubierta de un revestimiento anti-adherente, el elemento amovible puede estar ventajosamente dispuesto de tal manera que la capa barrera se interponga entre el fondo del molde y el revestimiento anti-adherente, siendo el revestimiento anti-adherente de un material que presenta una pureza al menos igual a la del material que forma la capa barrera.

20 Como se ha enunciado anteriormente, el grosor mínimo de la capa barrera es por su parte tal que la distancia de difusión de las impurezas metálicas a alta temperatura en la placa es muy inferior al grosor de la capa barrera.

Esta distancia de difusión es $d=(Dt)^{1/2}$ en la que D es el coeficiente de difusión de la impureza considerada en el material constitutivo de la placa, y t el tiempo pasado a alta temperatura durante el ciclo térmico de cristalización.

25 Así, para un lingote de tamaño G2, el tiempo pasado entre 1000°C y 1412°C (temperatura de fusión del silicio) es de aproximadamente 40h.

30 El coeficiente de difusión del hierro en SiO₂ a 1400°C es del orden de 10^{-11} cm² [Istratov 2005], lo que lleva a una distancia de difusión de 12 micrones después de 40h.

El coeficiente de difusión del hierro en SiC a 1400°C es del orden de $2,5 \cdot 10^{-13}$ cm²/s [Lee 1997], lo que conduce a una distancia de difusión de 2 micrones después de 40h.

35 En el presente caso, la capa barrera presenta por lo tanto preferentemente un grosor superior a las distancias calculadas en los ejemplos anteriores.

40 El grosor de la capa barrera puede estar comprendido entre 1 y 20 mm, preferiblemente entre 2 y 5 mm, ventajosamente, cuando el elemento amovible está constituido por la capa barrera.

45 En la variante en la que el elemento amovible comprende un soporte, por ejemplo un germen de silicio o una placa soporte de grafito y/o de compuesto carbono/carbono, y revestido por una capa barrera, el grosor de la capa barrera está preferentemente comprendido entre 20 µm y 500 µm, en particular en el caso en el que dicha capa barrera se deposita por CVD. En una variante, una capa barrera cuyo material constitutivo está depositado por CVI puede ventajosamente presentar un grosor comprendido entre 20 µm y 100 µm.

50 Como se ha enunciado anteriormente, esta capa barrera, dispuesta o no sobre un soporte, está dispuesta en el crisol según la invención para intercalarse entre el silicio fundido 10 y el fondo del molde 4 que contiene este silicio fundido.

55 En el caso en el que el procedimiento de solidificación dirigida se realiza por recogida de gérmenes de silicio, los gérmenes de silicio se intercalan preferentemente entre el baño de silicio fundido y la capa barrera. Así, la capa barrera puede impedir la difusión de las impurezas del molde hacia los gérmenes de silicio. Es entonces posible reutilizar los gérmenes para fabricar uno o varios lingotes.

Varias alternativas de elemento amovible en términos de forma convienen a la invención. Como aparecerá a continuación, el elemento amovible puede estar dispuesto directa o indirectamente sobre el fondo del molde.

60 Según una primera variante, como se ilustra, por ejemplo, en la figura 2, el elemento amovible 5 es monolítico, es decir formado de un solo elemento. Puede tratarse, por ejemplo, de una placa o también de un pavimento. En la figura 2, las dimensiones en anchura y longitud de este elemento amovible monolítico son sustancialmente iguales a las del fondo 4 del crisol, de manera que cubre la casi-totalidad del fondo del crisol 4.

65 Este tipo de elemento es ventajosamente plano sobre su cara superior y se moldea a la forma del fondo del molde en el caso de un molde de superficie lisa, es decir que presenta una variación total de grosor inferior a 200 µm. Preferentemente, la variación de grosor de la placa es entonces inferior a 200 µm.

Según una segunda variante, el elemento amovible se define por una pluralidad de elementos ensamblados que definen cada uno una porción de la superficie de la pared de fondo 4. Estos elementos pueden estar dispuestos, especialmente, según una red regular o no. Este modo de realización puede ser muy particularmente ventajoso en el caso en el que el elemento amovible puede utilizarse en unos moldes de dimensiones variables. Así, un elemento amovible cuya superficie puede modularse mediante el número de elementos dispuestos los unos con respecto a los otros, podrá ventajosamente considerarse para crisoles de dimensiones variables.

En otra variante de realización, el crisol según la invención puede comprender varios elementos amovibles de más pequeñas dimensiones y dispuestas de manera adyacente y unida. Estos elementos amovibles pueden estar dispuestos en particular según una red regular o no.

Tal crisol es además particularmente interesante para la fabricación de lingote de silicio preparado a partir de gérmenes de cristalización. En este caso, el o los gérmenes de cristalización 6, lo más frecuentemente de silicio, están directamente dispuestos en contacto con el elemento amovible. Los gérmenes pueden estar en forma de pavimento de manera formar un lingote de silicio de tipo mono-like, o en forma de un polvo de silicio y/o de trozos de silicio para formar un lingote de silicio de tipo multicristalino "HP". Como se ilustra en la figura 2, debido a su localización por debajo de los gérmenes 6, el elemento amovible 5 y especialmente la capa barrera, tiene el papel de barrera de difusión de las impurezas del conjunto molde/revestimiento anti-adherente hacia el lingote de silicio. Da como resultado una contaminación significativamente reducida, incluso nula, de los gérmenes, que pueden reutilizarse entonces ventajosamente para una nueva cristalización de silicio fundido.

En una variante que corresponde a una solidificación por recogida de gérmenes, con un pavimento de gérmenes, el o los elementos amovibles pueden comprender uno o varios vaciados conformados para recibir un germen de silicio. Puede presentarse, especialmente, en forma de una placa diseñada para recibir los gérmenes con unos sitios adaptados, como se puede observar en la figura 3. Así, la placa puede contener unas cavidades 9 en las que se dispondrán los gérmenes 6. Los gérmenes pueden así ser mantenidos en su sitio una vez dispuestos en las cavidades a lo largo de la solidificación dirigida del lingote de silicio.

La placa puede también ser de varias partes, estando cada parte dispuesta debajo de uno o varios gérmenes.

Cabe señalar que, sea cual sea la forma del elemento amovible, para paliar un defecto de planitud de la cara inferior del fondo del molde, el crisol puede comprender una capa de acomodación de la planeidad del fondo de la cavidad del molde, formada de un polvo de partículas que tiene un tamaño de grano inferior a 500 micrones, siendo las partículas de un material seleccionado entre Si, Si₃N₄, SiC, C, SiO₂, y sus mezclas. La adición de tal polvo fino, preferentemente de forma esférica, en el fondo del molde, permite obtener una superficie perfectamente plana.

Esta opción es muy particularmente interesante para asegurar un paralelismo perfecto en el caso de la utilización de gérmenes de cristalización. Permitirá evitar la creación de dislocaciones en el silicio solidificado frente a juntas entre los gérmenes. La temperatura de fusión de este polvo debería ser superior a 1400°C.

En tal caso en el que se utiliza un polvo, el elemento amovible está entonces indirectamente en contacto con el fondo del molde.

Sea cual sea la variante de forma considerada para el elemento amovible, son grosor máximo es preferentemente tal que no afecte significativamente al rendimiento material durante la cristalización de los lingotes de silicio. Especialmente, para conservar una extracción eficaz del calor fuera del lingote durante la solidificación, es interesante recomendar una altura de lingote que no exceda aproximadamente de 350 mm.

Así, de manera ventajosa, el grosor del elemento amovible, en particular que se presenta en forma de una placa, es generalmente superior o igual a 20 µm, preferentemente superior o igual a 1 mm, preferentemente superior o igual a 2 mm e inferior o igual a 25 mm, preferiblemente inferior o igual a 20 mm, preferiblemente inferior o igual a 5 mm.

Por otro lado, el grosor del elemento amovible es tal que el elemento amovible es de manera general suficientemente rígido para manipularse sin romperse bajo su propio peso.

Molde

El molde es compatible con un calentamiento a una temperatura superior o igual a la temperatura de fusión del silicio, en particular comprendida entre 1450°C y 1550°C.

Ventajosamente, un silicio en estado sólido puede estar presente dentro de la cavidad. En este caso, la etapa de solidificación dirigida puede realizarse llevando dicho silicio al estado sólido a una temperatura que permite su fusión.

Según una variante, el molde es tal que se puede incorporar un silicio en estado fundido dentro de dicha cavidad.

El molde puede ser monolítico o multi-bloques, es decir constituido de varios bloques conformados para formar el molde por ensamblaje.

5 Puede estar constituido de un material seleccionado entre la sílice, el grafito, el carburo de silicio, el nitruro de silicio, un compuesto carbono/carbono y sus mezclas. Ventajosamente, la pureza en masa del material constitutivo del molde puede ser inferior al 99,9% y/o superior al 99,6%.

10 La cavidad del molde es en particular de forma trapezoidal de sección cuadrada. La cavidad del molde, en particular cuando éste es monolítico, puede presentar una forma ensanchada con un ángulo de desgaste para facilitar el desmoldeo de los lingotes, siendo este ángulo preferentemente inferior a 10° para evitar una pérdida de materia demasiado elevada para el corte del lingote en obleas.

15 La cavidad del molde puede recubrirse de un revestimiento anti-adherente, preferentemente de nitruro de silicio, que puede estar dispuesto directamente sobre el fondo del molde. Preferentemente, el elemento amovible está entonces dispuesto sobre el revestimiento anti-adherente. Dicho de otra manera, al menos una parte del revestimiento antiadherente está dispuesto entre el elemento amovible y el fondo de la cavidad del molde.

20 Cabe señalar que tal revestimiento anti-adherente en fondo de molde es opcional en el ámbito del crecimiento de lingotes de silicio casi mono-cristalino.

Los ejemplos y figuras presentados a continuación son sometidos a título ilustrativo y no limitativo del campo de la invención.

25 Ejemplos

Dos ejemplos de cristalización por recogida de gérmenes se realizan en un horno de solidificación dirigida utilizando un ciclo térmico idéntico para las etapas siguientes: calentamiento, fusión de la carga de silicio, cristalización y enfriamiento del lingote.

30 Los crisoles utilizados son a base de sílice, que presenta una pureza en masa superior al 99,6%, y está revestidos con un revestimiento anti-adherente a base de Si_3N_4 , siendo el contenido en Si_3N_4 del revestimiento superior al 99,98%.

35 El lingote del primer ejemplo se obtiene colocando unos gérmenes directamente sobre el fondo del crisol revestido del revestimiento anti-adherente, mientras que para el segundo ejemplo, una placa de fondo de 5 mm de grosor y de sílice que presenta una pureza en masa superior al 99,998%, se intercala entre el revestimiento anti-adherente y los gérmenes, como se ilustra en la figura 2.

40 Después del desmoldeo de los lingotes, se efectúa una medición de vida útil de los portadores minoritarios sobre una lámina vertical cortada en el centro de los lingotes, a fin de medir, especialmente, el tamaño de la zona roja inexplorable.

45 Las mediciones, presentadas en la figura 5, indican que el grosor de la zona roja de 40 mm para el primer ejemplo (curva 16), se reduce a 17 mm para el segundo ejemplo (curva 15), es decir una reducción de tamaño del 57%.

Referencias

50 [Guerrero 2012] "About the origin of low wafer performance and crystal defect generation on seed-cast growth of industrial mono-like silicon ingots", Ismael Guerrero, Vicente Parra, Teresa Carballo, Andrés Black, Miguel Miranda, David Cancillo, Benito Moralejo, Juan Jiménez, Jean-François Lelièvre y Carlos del Cañizo, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, Prog. Photovolt: Res. Appl. (2012)

55 [Istratov 2005] "Gettering in silicon-on-insulator wafers: experimental studies and modelling", A.A. Istratov *et al.*, Semicond. Sci. Technol., 20, 568-575 (2005)

[Lee 1997] "Impurity diffusion in beta-SiC", C.G. Lee, Y. Iijima, (1997)

60 [DE102012100147] "VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MONO-, QUASIMONO- ODER MULTIKRISTALLINEN METALL- ODER HALBMETALLKÖRPERN", M. Müller, D. Jockel, F. KROPFGANS

REIVINDICACIONES

1. Crisol para la solidificación direccional de un lingote de silicio, comprendiendo dicho crisol un molde (1) destinado a recibir silicio en fusión, y un elemento amovible (5) que forma barrera de difusión con las impurezas metálicas y dispuesto en el fondo (4) de la cara interna de dicho molde, estando formado el elemento amovible en todo o en parte por una capa barrera formada por al menos un material seleccionado del grupo constituido por la sílice SiO_2 , el nitruro de silicio Si_3N_4 , el carburo de silicio SiC , el carbonitruro de silicio, el oxinitruro de silicio, el grafito y sus mezclas y que presenta una pureza de al menos un 99,95% en masa, presentando la capa barrera un grosor propicio para la retención de las impurezas susceptibles de difundirse fuera del fondo (4) durante la solidificación direccional y el enfriamiento del silicio, estando al cavidad del molde recubierta de un revestimiento anti-adherente (7) ventajosamente de nitruro de silicio de la cual al menos una parte se intercala entre el elemento amovible (5) y el fondo de la cavidad.
2. Crisol según la reivindicación 1, en el que el grosor de la capa barrera es superior o igual a 20 μm , preferentemente superior o igual a 1 mm, preferentemente superior o igual a 2 mm e inferior o igual a 25 mm, preferentemente inferior o igual a 20 mm, preferentemente inferior o igual a 5 mm.
3. Crisol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el elemento amovible está constituido por la capa barrera.
4. Crisol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el elemento amovible está formado por al menos un soporte de un material seleccionado entre el silicio, el grafito o un compuesto carbono/carbono, y sus mezclas, y revestido de dicha capa barrera, preferentemente de carburo de silicio.
5. Crisol según la reivindicación anterior, estando el grosor de la capa barrera comprendida entre 20 μm y 500 μm .
6. Crisol según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que unos gérmenes de silicio están dispuestos sobre el fondo de la cavidad del molde y el elemento amovible (5) se interpone entre los gérmenes de silicio y dicho fondo.
7. Crisol según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una capa de acomodación de la planeidad del fondo de la cavidad del molde, formada de un polvo de partículas que tiene un tamaño de grano inferior a 500 micrones, siendo las partículas de un material seleccionado entre Si, Si_3N_4 , SiC , C, SiO_2 , y sus mezclas.
8. Crisol según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el molde está constituido de un material seleccionado entre la sílice, el grafito, el carburo de silicio, el nitruro de silicio, un compuesto carbono/carbono, y sus mezclas.
9. Procedimiento de solidificación direccional de un lingote de silicio con la ayuda de un crisol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

Fig.1

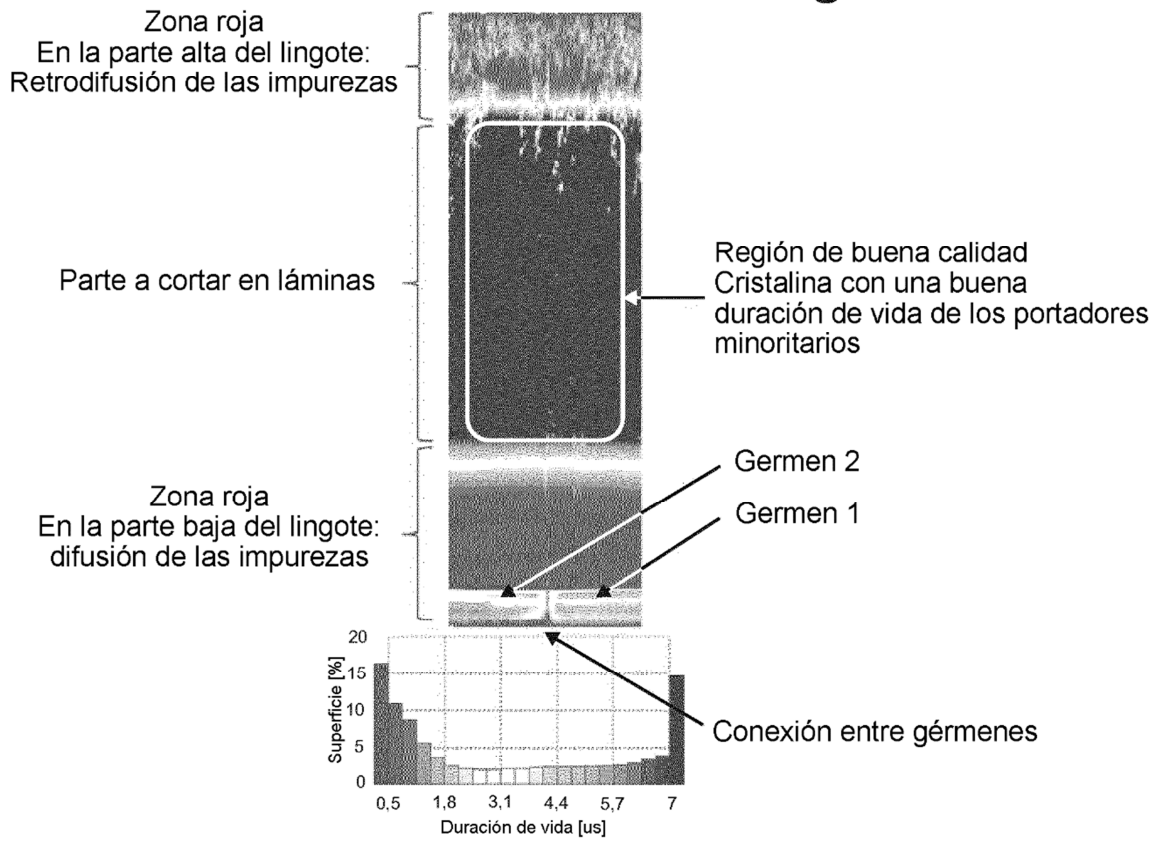


Fig.2

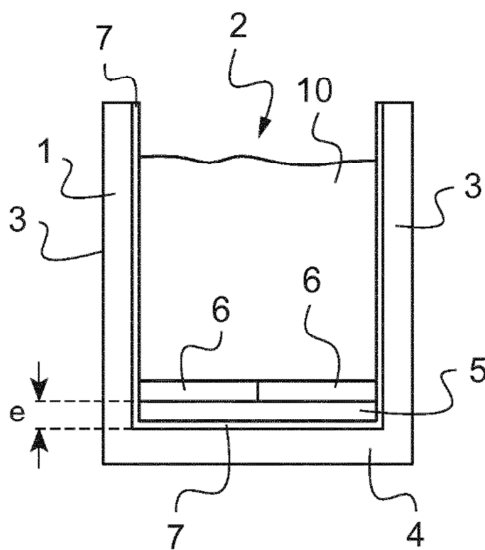


Fig.4

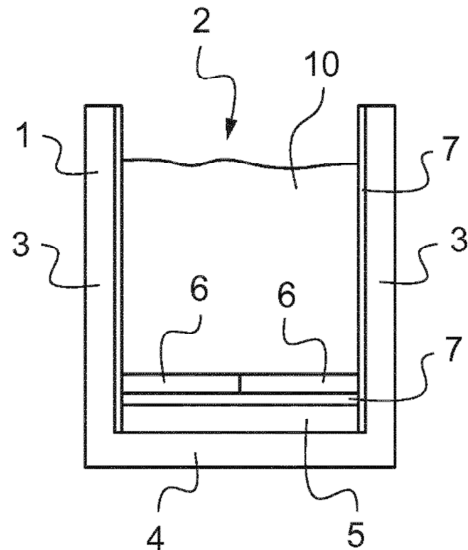


Fig.3

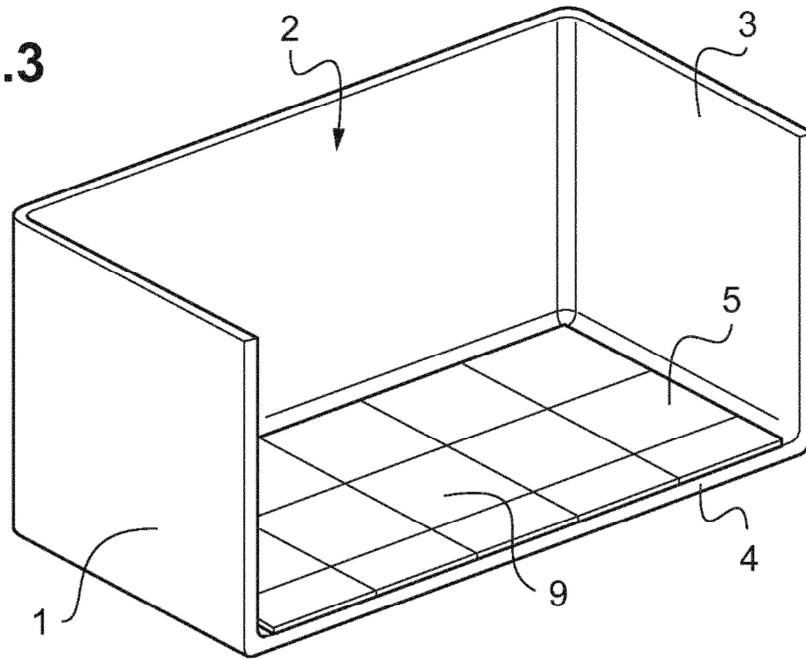


Fig.5

