

Verfahren zur Herstellung von multikristallinem Silicium

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von multikristallinem Silicium.

5

Multikristallines Silicium wird zur Fertigung von Solarzellen für die Photovoltaik verwendet. Bei multikristallinem Silicium weist der Kristall verschiedene Kristallorientierungen auf. Bei monokristallinem Silicium hat der gesamte Kristall dagegen die gleiche Kristallorientierung.

10

Ausgangsmaterial (Feedstock) zur Herstellung von ein- oder multikristallinem Silicium ist polykristallines Silicium.

15

Das polykristalline Silicium wird üblicherweise mittels des Siemens-Prozesses hergestellt. Dabei werden in einem glockenförmigen Reaktor („Siemens-Reaktor“) dünne Filamentstäbe („Dünnstäbe“) aus Silicium durch direkten Stromdurchgang erhitzt und ein Reaktionsgas enthaltend eine Silicium enthaltende Komponente und Wasserstoff eingeleitet.

20

Eine Alternative stellt die Herstellung von polykristallinem Siliciumgranulat in einem Wirbelschicht- bzw. Fließbettreaktor dar. Dies geschieht durch Fluidisierung von Siliciumpartikeln mittels einer Gasströmung in einer Wirbelschicht, wobei diese über eine Heizvorrichtung auf hohe Temperaturen aufgeheizt wird. Durch Zugabe eines siliciumhaltigen Reaktionsgases erfolgt eine Abscheidereaktion an der heißen

25

Partikeloberfläche. Dabei scheidet sich elementares Silicium auf den Siliciumpartikeln ab und die einzelnen Partikel wachsen im Durchmesser an.

30

Die Silicium enthaltende Komponente des Reaktionsgases ist in der Regel Monosilan oder ein Halogensilan der allgemeinen Zusammensetzung $\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$ ($n=0, 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$). Bevorzugt handelt es sich um ein Chlorsilan oder ein Chlorsilangemisch, besonders bevorzugt um Trichlorsilan. Überwiegend wird SiH_4 oder SiHCl_3 (Trichlorsilan, TCS) im Gemisch mit Wasserstoff eingesetzt.

Für Anwendungen in der Photovoltaik muss dieses polykristalline Silicium in einem weiteren Verfahrensschritt kristallisiert werden.

- 5 Zur Herstellung von ein- oder multikristallinem Silicium sind Zieh- und Gieß-Verfahren bekannt

Einkristallines Silicium kann mittels Tiegelziehen (Czochralski- oder CZ-Verfahren)- oder mittels Zonenschmelzen (Floatzone oder FZ-Verfahren) hergestellt werden.

10

Neben Cz-Silicium ist die gerichtete Erstarrung von Silicium die häufigste Methode, um Silicium für die Photovoltaik zu kristallisieren.

- 15 Die Erstarrung des Siliciums erfolgt üblicherweise in Quarzguttiegeln, die mit Siliciumnitrid beschichtet sind. Durch das Siliciumnitrid wird die Anhaftung des Siliciums an den Tiegel verhindert. Im Falle einer Anhaftung kann es zu Rissen im Siliciummaterial und zu einem Verlust des kristallisierten Siliciums kommen.

- 20 Nachdem der Tiegel mit Silicium gefüllt ist, wird das Silicium so lange beheizt, bis es schmilzt. Wenn es vollständig geschmolzen ist, wird das Silicium von unten nach oben erstarrt. Nach der Erstarrung wird der Kristall langsam kontrolliert abgekühlt. Dadurch sollen Verspannungen im Material vermieden werden. Nachdem der Kristall abgekühlt ist, kann der Kristall ausgebaut und zu Wafern weiterverarbeitet werden. Dabei werden üblicherweise die Kristallblöcke zunächst mittels einer Innenlochsäge in
25 kleinere Blöcke bzw. Bricks (Roh- und Fertigsäulen) getrennt. Die kleineren Bricks werden anschließend mittels einer Drahtsäge in Wafer zerteilt.

- Allerdings ist das multikristalline Silicium aufgrund verfahrensbedingter Kristallfehler (Korngrenzen, Versetzungen und Verunreinigungen) bislang dem monokristallinen
30 Material hinsichtlich der Zelleffizienz unterlegen.

Daher gibt es Bestrebungen, den elektrisch rekombinationsaktiven Flächenanteil der Waferfläche durch optimierte Herstellungsverfahren und -technologien zu verkleinern, um somit letztlich die Solarzelleneffizienz zu steigern.

5 Ansatzpunkt ist dabei die Gefügestruktur zu Beginn des Erstarrungsprozesses direkt am Tiegelboden. Als wichtigste Gefügeparameter sind hierbei die Korngröße, die Korngrößenverteilung, die Kornform, die Kristallorientierung und die Korngrenzenbeziehungen zwischen den einzelnen Kristalliten zu nennen.

10 Im Stand der Technik sind technologische Möglichkeiten bekannt, um unterschiedliche initiale Gefügestrukturen zu Beginn des Erstarrungsprozesses zu erzeugen.

15 Zum einen wird der Ansatz verfolgt, die initiale Kristallgefügebildung am Tiegelboden durch Moderation des axialen Wärmetransportes zu beeinflussen.

US 2011/239933 A1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Silicium-Blöcken umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines Gefäßes zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze, wobei das
- 20 Gefäß einen Boden und eine Innenseite aufweist,
- Bereitstellen einer Silicium-Schmelze in dem Gefäß,
- Abführen von Wärme durch den Boden des Gefäßes zum Abkühlen der Silicium-Schmelze,
- wobei das Abführen der Wärme derart erfolgt, dass sich im Bereich des Bodens auf
- 25 der Innenseite des Gefäßes zumindest zeitweise eine inhomogen Temperatur-Verteilung einstellt. Vorzugsweise umfasst die Temperatur-Verteilung einen Temperatur-Bereich von mindestens 0,1 K, insbesondere mindestens 1 K, insbesondere mindestens 5 K und höchstens 50 K, insbesondere höchstens 10 K. Temperatur-Unterschiede von 0,1 bis 50 Kelvin im Bereich des Bodens können die
- 30 Keimbildung und damit die Volumenkristallisation beeinflussen.

Ebenso wird versucht, das initiale Kristallgefüge dadurch zu beeinflussen, dass eine Nukleationsförderungsschicht (z.B. feinkörniges Silicium) im Tiegel vorgelegt wird, an der das Silicium ankeimt.

- 5 DE 10 2011 087 759 A1 bzw. SG 190547 A1 beanspruchen ein Verfahren zur Herstellung von Silicium-Ingots, umfassend die folgenden Schritte: Bereitstellen eines Behälters zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze,
- Anordnen einer feinkörnigen Silicium-Schicht im Behälter,
 - Anordnen einer Silicium-Schmelze im Behälter in Kontakt mit der feinkörnigen
- 10 Silicium-Schicht,
- Gerichtetes Erstarren der Silicium-Schmelze ausgehend von der feinkörnigen Silicium-Schicht.

Zum Erzeugen der feinkörnigen Silicium-Schicht kann flüssiges Silicium in Kontakt mit einem Substrat mit einer Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur von Silicium

15 gebracht werden. Das Substrat besteht vorzugsweise aus einem feinkörnigen Rohstoff wie Silicium, Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder Graphit mit einer mittleren Korngröße im Bereich von 0,1 mm bis 3 mm, welcher direkt auf einem Boden des Behälters vorgelegt wird und insbesondere eine Dicke im Bereich von 1 cm bis 5 cm aufweist. Außerdem wird beansprucht, dass die Temperatur in der feinkörnigen Schicht

20 unterhalb der Siliciumschmelztemperatur liegt und der Schmelz- und Erstarrungsvorgang entweder im selben oder zwei unterschiedlichen Tiegeln erfolgen kann und der kristallisierte Siliciumblock eine Höhe von mindestens 50 cm aufweist. Die Kornanzahl soll vom Boden zur Kappe abnehmen und dabei mindestens 20%, insbesondere mindestens 30% abnehmen. Es wird berichtet, dass der elektrisch

25 rekombinationsaktive Defektanteil ab einer bestimmten Blockhöhe konstant bleibt.

US 2013/136918 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines kristallinen Siliciumblocks mit den folgenden Schritten:

- (a) Vorlegen einer Nukleationsförderungsschicht auf dem Boden eines
- 30 Formwerkzeugs, wobei das Formwerkzeug selbst eine Vertikalrichtung festlegt;
- (b) Vorsehen einer Siliciumquelle auf der Nukleationsförderungsschicht in dem Formwerkzeug;
 - (c) Erhitzen des Formwerkzeugs, bis die Siliciumquelle vollständig zu einer

Siliciumschmelze erschmolzen ist;

(d) kontinuierliches Regeln mindestens eines thermalen Steuerparameters hinsichtlich der Siliciumschmelze so, dass eine Vielzahl von Siliciumkörnern aus der auf der Nukleationsförderungsschicht befindlichen Siliciumschmelze nukleieren und in der

5 Vertikalrichtung wachsen kann; und

(e) kontinuierliches Regeln des mindestens einen thermalen Steuerparameters so, dass die Siliciumkörner kontinuierlich in der Vertikalrichtung wachsen können, bis die Gesamtheit der Siliciumschmelze erstarrt ist und der kristalline Siliciumblock erhalten wird.

10 Es wird auch von einem kristallinen Siliciumblock berichtet, der einen unteren Teil aufweist und eine Vertikalrichtung festlegt, dadurch gekennzeichnet, dass der kristalline Siliciumblock eine Vielzahl von in der Vertikalrichtung gewachsenen Siliciumkörnern und eine Nukleationsförderungsschicht am unteren Teil beinhaltet, wobei die zur Nukleationsförderungsschicht benachbarten Siliciumkörner eine

15 durchschnittliche Korngröße von weniger als ca. 10 mm besitzen.

Zudem wird beansprucht, dass die Zunahmerate der Defektdichte in Vertikalrichtung des Blockes in einem Bereich von 0,01 bis 10%/mm liegt. Die

Nukleationsförderungsschicht soll aus unregelmäßigen Partikeln mit einer Größe von kleiner als 50 mm bestehen und sich aus Silicium und Siliciumcarbidpartikeln

20 zusammensetzen. Weiterhin kann die Nukleationsförderungsschicht aus einer Platte mit einem Schmelzpunkt über dem von Silicium bestehen und eine Rauigkeit von 300 bis 1000 µm aufweisen. Das Kristallmaterial (Block und Wafer) soll vorwiegend Kristallorientierungen der Siliciumkörner zwischen (001) und (111) aufweisen, wobei ein Volumenprozentanteil der Siliciumkörner mit den vorwiegenden

25 Kristallorientierungen größer als 50% sein soll.

Auch ist im Stand der Technik bekannt, externe Keimbildner zu verwenden.

DE 10 2011 002 599 A1 bzw. US 2012/175622 A1 offenbaren ein Verfahren zur

30 Herstellung eines Silicium-Ingots umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines Behälters zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze,
- Bereitstellen einer Temperatur-Steuer-Einrichtung zur Steuerung der Temperatur der Silicium-Schmelze im Behälter,

- Anordnen von Rohmaterial im Behälter umfassend Silicium und zumindest einen Keimbildner zur Unterstützung einer heterogenen Keimbildung in der Silicium-Schmelze, und
- Steuerung der Temperatur im Behälter derart, dass das Rohmaterial während eines bestimmten Verfahrens-Abschnitts als Silicium-Schmelze im Behälter vorliegt, welche während eines darauffolgenden Verfahrens-Abschnitts gerichtet erstarrt wird
- wobei der Keimbildner nanoskalige Partikel umfasst.

Dabei wird versucht, das initiale Kristallgefüge über den Einsatz von zumindest einem zusätzlichen Keimbildner für die heterogene Keimbildung in der Siliciumschmelze zu beeinflussen. Die Vorgabe der zusätzlichen Keimbildner erfolgt in Tiegelbodennähe, bevorzugt in einem Bereich wo die Keimbildnerkonzentration größer ist als die Sättigungskonzentration der beteiligten Elemente. Dabei sollten die Keimbildner eine Oberfläche von mindestens $2 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, die Partikel gegebenenfalls Getterzentren für Metallatome sein, aus zumindest einem Anteil aus Silicium und mindestens einem Element aus C, O und N bestehen. 90% der keimbildenden Partikel sollten hierbei eine Größe von höchstens $1 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen.

Ebenfalls beschrieben wird ein Silicium-Ingots mit einer Längsachse, einem ersten Ende in Richtung der Längsachse, einem zweiten Ende in Richtung der Längsachse, einer Länge (L) in Richtung der Längsachse, einer multikristallinen Struktur und einer Korndichte, welche im Bereich des ersten Endes mindestens 400 dm^{-2} , insbesondere mindestens 600 dm^{-2} , insbesondere mindestens 800 dm^{-2} beträgt.

Weiterhin ist ein Silicium-Wafer aus multikristallinem Silicium bekannt, mit einer Waferfläche und mit Partikeln, wobei mindestens 90% der Partikel einen Durchmesser von höchstens $1 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, und die Partikel einen Anteil aus einer Verbindung von Silicium und mindestens einem der Elemente ausgewählt aus der Gruppe von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff aufweisen.

Schließlich werden auch Siliciumwafer offenbart, die einen Flächenanteil von mindestens 80 und bis zu 95% und eine Versetzungsdichte von weniger als 10^5 cm^{-2} aufweisen.

Weiterhin ist bekannt, die initiale Kristallgefügebildung durch die Verwendung von speziellen Tiegelbeschichtungen zu beeinflussen.

DE 10 2010 000 687 B4 bzw. SG 172588 A1 offenbaren ein Verfahren zur Herstellung von Silicium-Blöcken umfassend die Verfahrensschritte Bereitstellen eines Tiegels zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze, mit einem Boden und mehreren mit dem Boden verbundenen Seitenwänden; Anbringen von Keimen zumindest an einer Innenseite des Bodens des Tiegels, wobei die Keime eine Schmelztemperatur aufweisen, die größer ist als die Schmelztemperatur von Silicium; Befüllen des Tiegels mit der Silicium-Schmelze; Erstarren der Silicium-Schmelze an den Keimen beginnend und Entfernen des erstarrten Siliciums aus dem Tiegel.

Das Verfahren führt zu einem initial feinkörnigen Kristallgefüge. Die nötige Keimdichte liegt im Bereich von 0,001 bis 100 /cm², die Keimgröße im Bereich von 0,01 bis 50000 µm. Als zu verwendende Materialien werden eine oder mehrere Verbindungen aus den Elementen der III., IV. und/oder V. Hauptgruppe beschrieben, insbesondere aber Al₂O₃, SiC, SiO, SiO₂, Si₃N₄, BN, BP, AlAs, AlN oder BeO.

DE 10 2011 003 578 A1 bzw. US 2011/203517 A1 beschreiben ein Verfahren zur Herstellung von Silicium-Blöcken umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines Gefäßes zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze, welches auf einer Innenseite mindestens einer Gefäß-Wand zumindest bereichsweise eine keimbildungs-unterdrückende Oberfläche und mindestens eine Keim-Vorgabe auf der mit der keimbildungs-unterdrückenden Oberfläche versehenen Innenseite aufweist,
- Anordnen einer Silicium-Schmelze in dem Gefäß durch Eingießen von flüssigem Silicium oder durch Aufschmelzen von festem Silicium,
- Abkühlen der mindestens einen Gefäß-Wand mit der keimbildungs-unterdrückenden Oberfläche zur Kristallisation der Silicium-Schmelze.

Als einzusetzende Materialien werden Siliciumcarbid, Graphit, Siliciumnitrid, Siliciumdioxid, Siliciumoxynitrid und Bornitrid genannt.

In US 2014/0186631 A1 ist ein Keimmaterial beschrieben, dass aus einer nukleationsfördernden Schicht und einer diffusionshindernden Schicht aufgebaut ist und aus diversen Ba-Verbindungen, Oxiden, Carbiden, Nitride etc. bestehen kann.

Diesen verschiedenen Prozessen ist gemeinsam, dass sie alle zum Ziel haben, einen möglichst geringen elektrisch rekombinationsaktiven Flächenanteil auf den

multikristallinen Siliciumwafern, insbesondere bei den tiegelbodennahen Wafern, d.h. zu Beginn der Erstarrung, zu erzeugen.

Allerdings sind die im Stand der Technik beschriebenen Prozesse technologisch aufwändig aufgrund der kostspieligen Einstellung des Wärmetransportes und der längeren Prozesszeiten, z. B. beim Ankeimen auf Siliciumrohstoff. Außerdem besteht die Gefahr einer zusätzlichen Kontamination des Siliciums, wenn fremdphasige Nukleationsförderungsschichten oder externe Keimbildner vorgelegt werden.

Aus der beschriebenen Problematik ergab sich die Aufgabenstellung der Erfindung. Insbesondere bestand die Aufgabe darin, multikristallines Silicium mit geringerem elektrisch rekombinationsaktivem Flächenanteil und damit höherer Solarzelleneffizienz bereitzustellen.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von multikristallinem Silicium, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines Tiegels zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze, der einen Boden und eine Innenseite umfasst, wobei zumindest der Boden des Tiegels eine Beschichtung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si_3N_4 , oxidiertes Si_3N_4 und SiO_2 aufweist,
- Anordnen einer Silicium-Schicht im Tiegel in Kontakt mit der Beschichtung des Bodens des Tiegels,
- Anordnen von polykristallinem Silicium im Tiegel in Kontakt mit der Silicium-Schicht,
- Erhitzen des Tiegels, bis das polykristalline Silicium und die Silicium-Schicht vollständig zu einer Silicium-Schmelze erschmolzen ist;
- Gerichtetes Erstarren der Silicium-Schmelze, so dass ein multikristalliner Siliciumblock entsteht,

dadurch gekennzeichnet, dass die Silicium-Schicht beim Erhitzen des Tiegels und/oder beim Schmelzen der Silicium-Schicht ein Reduktionsmittel freisetzt.

Die Silicium-Schicht umfasst einen Siliciumrohstoff, der derart konditioniert ist, dass er ein Reduktionsmittel freisetzt. Dadurch ändert sich das Benetzungsverhalten der

Tiegelbeschichtung gegenüber der aus dem polykristallinen Silicium erzeugten Silicium-Schmelze. Dieses Benetzungsverhalten variiert mit dem Sauerstoffgehalt der Tiegelbeschichtung. Über einen chemischen Angriff durch das Reduktionsmittel wird der Sauerstoffgehalt der Tiegelbeschichtung reduziert, wodurch Einfluss auf die Benetzungseigenschaften genommen wird. Dadurch lässt sich die initiale Keimbildungsenergie durch den Wechsel im Benetzungsverhalten - von nicht benetzend nach benetzend - herabsetzen und damit ein den Tiegelboden voll bedeckendes oder ein lokal begrenztes initiales feinkörniges Gefüge erzeugen.

Vorzugsweise umfasst die Silicium-Schicht polykristallines Silicium, das mittels des zuvor beschriebenen Siemens-Prozesses hergestellt und anschließend zu Bruchstücken zerkleinert wurde. In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich um polykristallines Siliciumgranulat, das in einem Wirbelschicht- bzw. Fließbettreaktor hergestellt wurde. Sowohl beim Siemens-Prozess als auch im Wirbelschichtverfahren kommt als Silicium enthaltende Komponente des Reaktionsgases Monosilan oder ein Halogensilan, z.B. Trichlorsilan im Gemisch mit Wasserstoff zum Einsatz. Wasserstoff und Halogene werden dabei z.B. in den granularen Siliciumpartikeln eingeschlossen.

Vorzugsweise umfasst die Silicium-Schicht polykristallines Silicium mit einem Wasserstoffgehalt von 0,5 bis 40 ppmw, bevorzugt 10 bis 40 ppmw.

Wasserstoff in Silicium kann analog zu ASTM E 1447 über „Inert Gas Fusion Thermal Conductivity/Infrared Detection Method“ gemessen werden.

Vorzugsweise umfasst die Silicium-Schicht polykristallines Silicium mit einem Halogengehalt von 3 bis 90 ppmw, bevorzugt 5 bis 40 ppmw.

Vorzugsweise umfasst die Silicium-Schicht polykristallines Silicium mit einem Chlorgehalt von 3 bis 90 ppmw, bevorzugt 5 bis 40 ppmw.

Halogene bzw. Chlorid können über SEMI PV 10, „Test Method for Instrumental. Neutron Activation Analysis (INAA) of Silicon“ oder auch über Röntgenfluoreszenzanalyse „X-ray fluorescence analysis (XRF)“ bestimmt werden.

In einer Ausführungsform umfasst die Silicium-Schicht granulares polykristallines Silicium mit einer Körnung von 50 bis 4000 μm . Besonders bevorzugt ist eine Körnung von 50 bis 400 μm . Die Bestimmung der Partikelgröße kann mittels eines optischen Partikelgrößenanalysators durchgeführt werden. Hierzu wird die dynamische Bildanalyse nach der Norm ISO/DIS 13322-2 angewendet.

Aus US 5077028 A, US 2013/295385 A1 und US 2013/280533 A1 ist bekannt, wie polykristallines Siliciumgranulat mit definiertem Wasserstoff- und/oder Halogengehalt hergestellt werden kann. Bislang war ein möglichst niedriger Halogengehalt wünschenswert, um Spritzeffekte oder die Bildung korrosiver Gase beim Kristallziehen zu vermeiden.

Die Silicium-Schicht wird in einer Ausführungsform im Tiegel derart angeordnet, dass sie wenigstens 30% der Fläche des Bodens des Tiegels bedeckt. Vorzugweise sind wenigstens 50% der Bodenfläche des Tiegels bedeckt. In einer Ausführungsform bedeckt die Silicium-Schicht die Bodenfläche des Tiegels vollständig.

Die Silicium-Schicht hat vorzugweise eine Höhe von 50 μm bis 100 cm, besonders bevorzugt 50 μm bis 10 cm und ganz besonders bevorzugt 50 μm bis 1 cm.

Bei dem im Tiegel angeordneten, in Kontakt mit der ein Reduktionsmittel freisetzenden Silicium-Schicht stehenden, polykristallinen Silicium kann es sich um Bruchstücke (Siemens-Prozess) oder um polykristallines Siliciumgranulat handeln.

In einer Ausführungsform ist die Tiegelbeschichtung mindestens 200 μm , vorzugweise 300-500 μm dick, wobei der chemische Angriff durch das Reduktionsmittel, das von der Silicium-Schicht freigesetzt wird, nur im oberen Teil der Tiegelbeschichtung (50-150 μm Dicke) erfolgt. Nur im oberen Bereich ändert sich das Benetzungsverhalten. Unter dem chemisch angegriffenen oberen Teil der Beschichtung verbleibt eine nichtbenetzende Beschichtung, die ein komplettes Durchdringen der Silicium-Schmelze bis zum Tiegelboden verhindert.

Vorzugsweise hat die Silicium-Schicht keinen Kontakt zur Innenseite des Tiegels. Der Abstand zur Innenseite des Tiegels sollte mindestens 1 mm betragen. In einer Ausführungsform beträgt der Abstand mindestens 1 cm. Dadurch lässt sich vermeiden, dass Silicium an den Seitenwänden anhaftet (Vermeidung von Sticking).

5

Durch die gerichtete Erstarrung der Silicium-Schmelze entsteht vorzugsweise ein multikristalliner Silicium-Block bzw. eine Roh- und Fertigsäule (Brick), im Folgenden als Siliciumsäule bezeichnet mit einer mittleren Korngröße von kleiner als $12,5 \text{ mm}^2$, besonders bevorzugt kleiner als 5 mm^2 , ganz besonders bevorzugt kleiner als $2,5 \text{ mm}^2$ im Bodenbereich des multikristallinen Siliciumblocks bzw. der multikristallinen Siliciumsäule.

10

Im Rahmen der Erfindung erstreckt sich der Bodenbereich vom Siliciumblock-Boden bzw. vom Siliciumsäulen-Boden bis zu einer Höhe des Blocks bzw. der Säule von 5 cm (Bereich 0-5 cm vom Boden).

15

Die mittlere Korngröße kann beispielsweise mittels des Identifikations- und Trackingsystem GEMINI der Fa. Intego, das eine Analyse der Kristallstruktur erlaubt, bestimmt werden.

20

Vorzugsweise weisen der multikristalline Siliciumblock, die multikristalline Siliciumsäule und ein daraus gefertigter multikristalliner Siliciumwafer eine maximale mittlere Korngröße - gemessen auf einer Fläche von $156 \times 156 \text{ mm}^2$ - von $12,5 \text{ mm}^2$, besonders bevorzugt 10 mm^2 und ganz besonders bevorzugt 7 mm^2 .

25

Vorzugsweise weisen der multikristalline Siliciumblock, die multikristalline Siliciumsäule und ein daraus gefertigter multikristalliner Siliciumwafer eine homogene flächenhafte Verteilung der Kornorientierung auf. Insbesondere sollten einzelne Kornorientierungen keinen Flächenanteil auf einer Fläche von $156 \times 156 \text{ mm}^2$ an Block, Säule oder Wafer von größer als 50%, besonders bevorzugt größer als 25% aufweisen. Einzelne Kornorientierungen sollten einen Flächenanteil von kleiner als 25%, besonders bevorzugt von kleiner als 10% und besonders bevorzugt kleiner als 5% aufweisen.

30

Ein Gefüge von multikristallinem Siliciumblock, von multikristalliner Siliciumsäule und von einem daraus gefertigten multikristallinen Siliciumwafer sollte einen Variationskoeffizienten von kleiner als 3 aufweisen.

- 5 Blockbodennahe Wafer weisen vorzugweise einen elektrisch rekombinationsaktiven Flächenanteil von 0,2-2,5% auf. Multikristalline Silicium-Wafer mit dem geringsten elektrisch rekombinationsaktiven Flächenanteil aus der Blockkappe, also zum Ende der Erstarrung, weisen vorzugweise eine mittlere Korngröße von 6 – 11 μm^2 auf.
- 10 Beim Tiegel handelt es sich vorzugweise um einen Quarztiegel, der eine Beschichtung enthaltend Si_3N_4 aufweist.

Die vorgelegte Silicium-Schicht umfasst Silicium, das ein Mittel freisetzt, das oxidhaltige Oberflächen chemisch angreift.

15

Durch die Vorlage dieser Silicium-Schicht direkt auf der Si_3N_4 -Beschichtung des Tiegelbodens ist es möglich, dass durch Abgabe des Mittels aus dem Rohstoff Einfluss auf das Benetzungsverhalten der Tiegelbeschichtung genommen werden kann, nämlich durch einen chemischen Reduktionsvorgang der oxidierten

- 20 Tiegelbeschichtung. Mit dem sich veränderten Oxidationsgrad der Si_3N_4 -basierten Tiegelbeschichtung ändert sich auch das Benetzungsverhalten von nicht benetzend zu benetzend, insbesondere am Tiegelboden. Eine Änderung im Benetzungsverhalten setzt zudem die Keimbildungsenergie herab. Dies hat zu Folge, dass sich ein feinkörniges initiales Korngefüge direkt auf der jetzt benetzenden
- 25 Tiegelbeschichtung ausbilden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die gesamte Siliciumeinwaage (Silicium-Ankeimschicht und darüber angeordnetes polykristallines Silicium) innerhalb des Tiegels aufgeschmolzen werden kann, der Prozess somit

30 weniger Zeit in Anspruch nimmt und dann auf der benetzenden Tiegelbeschichtung feinkörnig angekeimt werden kann.

Zusätzlich verringert sich die Ausdehnung des schlechten Bodenbereichs, welcher sich bedingt durch Festkörperdiffusion aus dem Tiegel und der Beschichtung ausbildet.

- 5 Das initiale Ankeimen bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silicium kann durch die Vorlage eines bestimmten Siliciumrohstoffes in Form der Silicium-Schicht gesteuert werden.

- 10 Durch die räumliche Variation der Zugabe kann zudem die räumliche Struktur des Benetzungsverhaltens definiert werden. Neben einer Vorgabe auf der gesamten Tiegelbodenfläche, ist auch eine örtlich begrenzte oder örtlich variierte Vorlage möglich.

Beispiele

15

Im Folgenden soll die Erfindung anhand von Beispielen und Figuren veranschaulicht werden.

Der Tiegel kann aus SiO_2 , Si_3N_4 oder C bestehen.

20

- Die Beschichtung kann aus Si_3N_4 -Partikeln aufgebaut sein, die wiederum eine oxidierte Oberfläche aufweisen. Es können auch unterschiedliche Tiegelbeschichtungen kombiniert werden: Die eine Tiegelbeschichtung kann den durch die Silicium-Schicht induzierten chemischen Angriff verlangsamt oder gar nicht ablaufen lassen, während die zweite Tiegelbeschichtung den chemischen Angriff
- 25 begünstigt.

30

Die Silicium-Schicht, die sich in direktem Kontakt mit der oxidierten Si_3N_4 -basierten Tiegelbeschichtung befindet, kann auf unterschiedliche Art und Weise im Tiegel angeordnet werden: sie kann entweder vollflächig oder lokal begrenzt auf dem Tiegelboden vorgelegt werden. Wie bereits erwähnt, sollte ein direkter Kontakt der Silicium-Schicht, welche ein geeignetes Reduktionsmittel freisetzt, mit den

Tiegelseitenwänden vermieden werden, um eine Benetzung bzw. Infiltration der Tiegelbeschichtung an den Seitenwänden zu vermeiden.

Die bezüglich der vorstehend aufgeführten Ausführungsformen des

erfindungsgemäßen Verfahrens angegebenen Merkmale können entsprechend auf die erfindungsgemäße Vorrichtung übertragen werden. Umgekehrt können die bezüglich der vorstehend ausgeführten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung angegebenen Merkmale entsprechend auf das erfindungsgemäße Verfahren übertragen werden. Diese und andere Merkmale der erfindungsgemäßen Ausführungsformen werden in der Figurenbeschreibung und in den Ansprüchen erläutert. Die einzelnen Merkmale können entweder separat oder in Kombination als Ausführungsformen der Erfindung verwirklicht werden. Weiterhin können sie vorteilhafte Ausführungen beschreiben, die selbstständig schutzfähig sind.

Kurzbeschreibung der Figuren

Fig. 1 zeigt einen beschichteten Tiegel mit Silicium-Schicht und polykristallinem Silicium im Querschnitt.

Fig. 2 zeigt einen beschichteten Tiegel mit Silicium-Schicht und polykristallinem Silicium im Querschnitt.

Fig. 3 zeigt einen beschichteten Tiegel mit Silicium-Schicht und polykristallinem Silicium in Draufsicht.

Fig. 4 zeigt einen beschichteten Tiegel mit Silicium-Schicht und polykristallinem Silicium im Querschnitt.

Fig. 5 zeigt einen mit zwei unterschiedlichen Materialien beschichteten Tiegel mit Silicium-Schicht und polykristallinem Silicium im Querschnitt.

Fig. 6 zeigt Defektanteil und mittlere Korngröße über die Höhe des Kristallblocks für Beispiel und Vergleichsbeispiel.

Liste der verwendeten Bezugszeichen

- 1** Silicium-Schicht zum Ankeimen
- 2** Polykristallines Silicium (Bruch oder Granulat)
- 3** Tiegel
- 4** Tiegelbeschichtung

Fig. 1 zeigt die Skizze eines Tiegels **3** im Querschnitt, bestehend aus Seitenwänden und einem Tiegelboden. Zu sehen ist von außen nach innen der Tiegel **3**, die Tiegelbeschichtung **4** sowie der Bereich, der mit dem das Reduktionsmittel freisetzenden Siliciumrohstoff, nämlich der Silicium-Schicht **1** befüllt wird und der Bereich, welcher mit „normalem“ Siliciumrohstoff, nämlich mit polykristallinem Silicium **2** befüllt wird. Die Vorgabe der Silicium-Schicht **1** erfolgt hier über die komplette Tiegelbodenfläche.

Fig. 2 und **3** zeigen Skizzen eines Tiegels **3** im Querschnitt, bestehend aus Seitenwänden und einem Tiegelboden. Die Vorgabe der Silicium-Schicht **1** erfolgt hier jeweils lokal begrenzt auf der Tiegelbodenfläche.

Fig. 4 zeigt die Skizze eines Tiegels **3** im Querschnitt, bestehend aus Seitenwänden und einem Tiegelboden. Die Vorgabe der Silicium-Schicht **1** erfolgt hier derart, dass die Silicium-Schicht **1** nicht in direktem Kontakt mit den Seitenwänden des Tiegels **3** kommt.

Fig. 5 zeigt die Skizze eines Tiegels **3** im Querschnitt, bestehend aus Seitenwänden und einem Tiegelboden. Zu sehen ist von außen nach innen der Tiegel **3**, die Tiegelbeschichtungen **41** und **42** sowie der Bereich, der mit der Silicium-Schicht **1** befüllt wird, und der Bereich, welcher mit polykristallinem Silicium **2** befüllt. Die Tiegelbeschichtung **41** kennzeichnet sich dadurch, dass der Silicium-Schicht **1** induzierte chemische Angriff verlangsamt oder gar nicht abläuft. Die Tiegelbeschichtung **42** kennzeichnet sich dadurch, dass der durch Silicium-Schicht **1** induzierte chemische Angriff begünstigt abläuft.

Beispiel (Prozess A)

Der erfindungsgemäße **Prozess A** kennzeichnet sich durch die Vorgabe eines
5 polykristallinen Siliciumgranulates, welches über Trichlorsilan in einer Wirbelschicht
abgeschieden wurde, mit einer Körnung von 0 bis 4000 µm und einem Chlorgehalt
von größer als 35 ppmw aus.

Vergleichsbeispiel (Prozess B)

10 Der Standard-**Prozess B** kennzeichnet sich durch die Vorgabe von gebrochenem
polykristallinen Silicium am Tiegelboden, hergestellt nach dem Siemensverfahren, mit
einer Körnung von 0-15 mm und einem Chlorgehalt von kleiner als 1 ppmw aus.

15 **Fig. 6** zeigt eine Gegenüberstellung des Defektanteils und der mittleren Korngröße
über die Blockhöhe für die Vorlage einer Silicium-Schicht **1** am Tiegelboden, die ein
geeignetes Reduktionsmittel freisetzt (**Prozess A**), gegenüber der Vorlage von
polykristallinem Silicium **2** am Tiegelboden, das kein geeignetes Reduktionsmittel
enthält (**Prozess B**).

20 Es zeigt sich, dass sowohl der Defektanteil als auch die mittlere Korngröße bei
Prozess A über die gesamte Blockhöhe niedriger sind als bei **Prozess B**.

Die vorstehende Beschreibung beispielhafter Ausführungsformen ist exemplarisch zu
25 verstehen. Die damit erfolgte Offenbarung ermöglicht es dem Fachmann einerseits,
die vorliegende Erfindung und die damit verbundenen Vorteile zu verstehen, und
umfasst andererseits im Verständnis des Fachmanns auch offensichtliche
Abänderungen und Modifikationen der beschriebenen Strukturen und Verfahren.
Daher sollen alle derartigen Abänderungen und Modifikationen sowie Äquivalente
30 durch den Schutzbereich der Ansprüche abgedeckt sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von multikristallinem Silicium, umfassend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines Tiegels zur Aufnahme einer Silicium-Schmelze, der einen Boden und eine Innenseite umfasst, wobei zumindest der Boden des Tiegels eine Beschichtung enthaltend eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si_3N_4 , oxidiertes Si_3N_4 und SiO_2 aufweist,
- Anordnen einer Silicium-Schicht im Tiegel in Kontakt mit der Beschichtung des Bodens des Tiegels,
- Anordnen von polykristallinem Silicium im Tiegel in Kontakt mit der Silicium-Schicht,
- Erhitzen des Tiegels, bis das polykristalline Silicium und die Silicium-Schicht vollständig zu einer Silicium-Schmelze erschmolzen ist;
- Gerichtetes Erstarren der Silicium-Schmelze, so dass ein multikristalliner Siliciumblock entsteht,

dadurch gekennzeichnet, dass die Silicium-Schicht beim Erhitzen des Tiegels und/oder beim Schmelzen der Silicium-Schicht ein Reduktionsmittel freisetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Silicium-Schicht polykristallines Silicium mit einem Wasserstoffgehalt von 0,5 bis 40 ppmw, bevorzugt 10 bis 40 ppmw umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Silicium-Schicht polykristallines Silicium mit einem Halogengehalt von 3 bis 90 ppmw, bevorzugt 5 bis 40 ppmw umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei es sich beim Halogen um Chlor handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der multikristalline Siliciumblock einen elektrisch rekombinationsaktiven Flächenanteil von kleiner als 3% aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die vorgelegte Silicium-Schicht granulares polykristallines Silicium mit einer Körnung von 50 bis 4000 μm , vorzugsweise mit einer Körnung von 50 bis 400 μm umfasst.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Silicium-Schicht im Tiegel derart angeordnet ist, dass sie wenigstens 30%, vorzugweise wenigstens 50% der Fläche des Bodens des Tiegels bedeckt.

5

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Silicium-Schicht eine Höhe von 50 μm bis 100 cm, vorzugweise 50 μm bis 10 cm und besonders bevorzugt 50 μm bis 1 cm aufweist.

10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Silicium-Schicht keinen Kontakt zur Innenseite des Tiegels hat.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei ein Abstand der Silicium-Schicht zur Innenseite des Tiegels mindestens 1 mm, vorzugweise mindestens 1 cm, beträgt.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der multikristalline Siliciumblock eine mittlere Korngröße von kleiner als 12,5 mm^2 , vorzugweise kleiner als 5 mm^2 , besonders bevorzugt kleiner als 2,5 mm^2 im Bodenbereich des multikristallinen Siliciumblockes aufweist, wobei sich der Bodenbereich vom Siliciumblock--Boden bis zu einer Höhe des Siliciumblocks von 5 cm (Bereich 0-5 cm vom Boden) erstreckt.

20

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der multikristalline Siliciumblock eine maximale mittlere Korngröße gemessen auf einer Fläche von 156 x 156 mm^2 von 12,5 mm^2 , vorzugweise 10 mm^2 und besonders bevorzugt 7 mm^2 aufweist.

25

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei einzelne Kornorientierungen des multikristallinen Siliciumblocks einen Flächenanteil von kleiner als 25%, vorzugweise einen Flächenanteil von kleiner als 10% und besonders bevorzugt einen Flächenanteil von kleiner als 5% aufweisen.

30

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei ein Gefüge des multikristallinen Siliciumblocks einen Variationskoeffizienten von kleiner 3 aufweist.

35

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei in einem weiteren Schritt der multikristalline Siliciumblock zu multikristallinen Silicium-Säulen zersägt wird.

5 16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei in einem weiteren Schritt multikristalline Silicium-Säulen zu multikristallinen Siliciumwafern zersägt werden.

10 17. Multikristalliner Siliciumblock, hergestellt gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei einzelne Kornorientierungen einen Flächenanteil von kleiner als 25%, vorzugweise einen Flächenanteil von kleiner als 10% und besonders bevorzugt einen Flächenanteil von kleiner als 5% aufweisen.

15 18. Multikristalliner Siliciumblock nach Anspruch 17, mit einer maximalen mittleren Korngröße gemessen auf einer Fläche von $156 \times 156 \text{ mm}^2$ von $12,5 \text{ mm}^2$, von vorzugweise 10 mm^2 , und von besonders bevorzugt 7 mm^2 .

19. Multikristalliner Siliciumblock nach Anspruch 17 oder nach Anspruch 18, dessen Gefüge einen Variationskoeffizient von kleiner als 3 aufweist.

20 20. Multikristalliner Siliciumblock nach einem der Ansprüche 17 bis 19, mit einer mittleren Korngröße von kleiner als $12,5 \text{ mm}^2$, von vorzugweise kleiner als 5 mm^2 , und von besonders bevorzugt kleiner als $2,5 \text{ mm}^2$ im Bodenbereich des multikristallinen Siliciumblockes, wobei sich der Bodenbereich vom Siliciumblock--Boden bis zu einer Höhe des Siliciumblocks von 5 cm (Bereich 0-5 cm vom
25 Boden) erstreckt.

21. Multikristalliner Siliciumsäule, hergestellt gemäß einem Verfahren nach Anspruch 15, wobei einzelne Kornorientierungen einen Flächenanteil von kleiner als 25%, vorzugweise einen Flächenanteil von kleiner als 10% und besonders bevorzugt
30 einen Flächenanteil von kleiner als 5% aufweisen.

22. Multikristalline Siliciumsäule nach Anspruch 21, mit einer maximalen mittleren Korngröße gemessen auf einer Fläche von $156 \times 156 \text{ mm}^2$ von $12,5 \text{ mm}^2$, vorzugweise 10 mm^2 , besonders bevorzugt 7 mm^2 .

23. Multikristalline Siliciumsäule nach Anspruch 21 oder nach Anspruch 22, dessen Gefüge einen Variationskoeffizienten von kleiner als 3 aufweist.

24. Multikristalline Siliciumsäule nach einem der Ansprüche 21 bis 23, mit einer
5 mittleren Korngröße von kleiner als $12,5 \text{ mm}^2$, von vorzugweise kleiner als 5 mm^2 ,
und von besonders bevorzugt kleiner als $2,5 \text{ mm}^2$ im Bodenbereich des
multikristallinen Siliciumsäule, wobei sich der Bodenbereich vom Siliciumsäulen-
Boden bis zu einer Höhe der Siliciumsäule von 5 cm (Bereich 0-5 cm vom Boden)
erstreckt.

10 25. Multikristalliner Siliciumwafer, hergestellt gemäß einem Verfahren nach Anspruch
16, wobei einzelne Kornorientierungen einen Flächenanteil von kleiner als 25%,
vorzugweise einen Flächenanteil von kleiner als 10% und besonders bevorzugt
einen Flächenanteil von kleiner als 5% aufweisen.

15 26. Multikristalliner Siliciumwafer nach Anspruch 25, mit einer maximalen mittleren
Korngröße gemessen auf einer Fläche von $156 \times 156 \text{ mm}^2$ von $12,5 \text{ mm}^2$,
vorzugweise 10 mm^2 , besonders bevorzugt 7 mm^2 .

20 27. Multikristalliner Siliciumwafer nach Anspruch 25 oder nach Anspruch 26, dessen
Gefüge einen Variationskoeffizienten von kleiner als 3 aufweist.

25 28. Multikristalliner Siliciumwafer nach einem der Ansprüche 25 bis 27, der aus dem
Bodenbereich eines multikristallinen Siliciumblocks oder einer multikristallinen
Siliciumsäule stammt, wobei sich der Bodenbereich vom Siliciumblock- oder
Siliciumsäulen-Boden bis zu einer Höhe des Siliciumblocks oder der Siliciumsäule
von 5 cm (Bereich 0-5 cm vom Boden) erstreckt, mit einer mittleren Korngröße von
kleiner als $12,5 \text{ mm}^2$, von vorzugweise kleiner als 5 mm^2 , und von besonders
bevorzugt kleiner als $2,5 \text{ mm}^2$.