

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 13806**

---

(54) **Procédé et appareil pour régler l'atmosphère entourant une zone de croissance cristalline.**

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>3</sup>). C 30 B 15/00.

(22) Date de dépôt..... 6 août 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *US, 20 août 1981, n° 294 737.*

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 25-2-1983.

---

(71) Déposant : MOBIL TYCO SOLAR ENERGY CORPORATION. — US.

(72) Invention de : Juris P. Kalejs.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Malémont,  
42, av. du Président-Wilson, 75116 Paris.

PROCEDE ET APPAREIL  
POUR REGLER L'ATMOSPHERE ENTOURANT  
UNE ZONE DE CROISSANCE CRISTALLINE

La présente invention concerne des améliorations aux  
5 procédés et appareils pour la croissance de corps cristallins  
allongés à partir d'une masse en fusion de matériaux tels que  
silicium, germanium, rubis, saphir et analogues, et plus par-  
ticulièrement, la croissance de rubans de silicium pour la  
fabrication de cellules solaires photovoltaïques.

10 On connaît à présent divers procédés pour faire croître  
des corps cristallins. Un procédé qui a été conçu pour faire  
croître des corps cristallins ayant diverses formes de section  
transversale, avec un réglage dimensionnel excellent sur de  
grandes longueurs, est la technique dite EFG, qui est illustrée  
15 par des exemples et décrite dans des variantes de détail dans  
les brevets U.S. numéros 3 591 348, 3 687 633, 3 953 174 et  
4 118 197. Dans le procédé EFG, une filière capillaire mouil-  
lable conduit la masse en fusion d'une source d'alimentation  
(habituellement contenue dans un creuset) vers l'interface du  
20 cristal en croissance, située juste au-dessus du sommet de la  
filière, et la forme du corps cristallin résultant est déter-  
minée par la forme du ménisque de croissance qui est à son  
tour définie par le périmètre du sommet de la filière. Le pro-  
cédé EFG concerne essentiellement la croissance d'un corps  
25 cristallin à partir d'une masse en fusion utilisant un organe  
de conformation, par exemple une filière, dans la zone de  
croissance.

Le procédé EFG a été appliqué ou envisagé pour faire  
croître des cristaux de matériaux tels que silicium, germanium,  
30 rubis, saphir et analogues. Comme, toutefois, la croissance du  
silicium pour la fabrication des cellules solaires photovoltaï-  
ques a pris un degré d'importance élevé et qu'elle présente en  
même temps la plupart des problèmes les plus sérieux associés  
à la croissance cristalline, il convient de décrire le procédé  
35 et l'appareil de l'invention en rapport avec la croissance de  
cristaux de silicium.

La croissance du silicium destiné à être utilisé dans  
la fabrication des cellules solaires est compliquée par le

fait que la présence de défauts cristallographiques et de certaines impuretés dans le silicium a un effet défavorable sur le rendement de la cellule solaire. On a noté la présence d'impuretés constituées par du carbone et de l'oxygène dans les cristaux de silicium réalisés par croissance en utilisant un élément de conformation.

Comme dans le système Czochralski ou le système de croissance dendritique à partir d'une nappe en fusion pour le silicium, on peut s'attendre à ce que les niveaux de carbone et d'oxygène dans un ruban de silicium réalisé par croissance du type EFG soient influencés à la fois par le type du creuset utilisé et par la composition des gaz ambiants en contact avec la masse en fusion. Il faut cependant faire pour le procédé EFG des distinctions importantes qui limitent le parallèle que l'on peut établir en comparant les processus par lesquels le carbone et l'oxygène atteignent des concentrations de régime établi dans le produit cristallin. Cette situation vient en partie de l'isolation entre la masse en fusion du creuset (masse en vrac dans le réservoir) et la masse en fusion située en avant de la frontière de croissance (limitée par le ménisque au sommet de la filière du procédé EFG), imposée par la configuration géométrique de la filière, et en partie en raison des vitesses de croissance relativement élevées du procédé EFG. La séparation entre la masse située dans le réservoir et le ménisque permet de maintenir entre eux les différences de température atteignant 50°C à 100°C dans des conditions de croissance caractéristiques, ce qui fait que le mécanisme définissant l'apparition d'oxygène et de carbone dans les cristaux obtenus par croissance par le procédé EFG n'est pas exactement le même que dans le procédé Czochralski. On ne connaît pas avec certitude l'effet des impuretés constituées par le carbone et l'oxygène, mais on a suggéré à la fois des influences négatives et des influences positives de ces impuretés sur la qualité du ruban de silicium semi-conducteur.

On a reconnu que la présence du carbone précipité dans le silicium donne un courant de fuite plus élevé sans aucune modification notable des caractéristiques directes (voir N. Akiyama et coll., "Lowering of Breakdown Voltage of Semiconductor

Silicon Due to the Precipitation of Impurity Carbon", Appl. Physics Lett., Vol. 22, N°12, pages 630-631, 15 juin 1973).

D'autres impuretés qui tendent à apparaître en tant que solutés dans les corps de silicium produits par le procédé EFG, et pour lesquels on a trouvé un effet défavorable sur les propriétés électroniques du silicium sont : le fer, le titane, le cuivre, le zirconium, le molybdène, l'aluminium, le manganèse et le cuivre. Le carbure de silicium apparaît également sous forme d'une inclusion dans le produit. Ces impuretés supplémentaires, comme le carbone et l'oxygène, peuvent produire des filières, des creusets, des éléments de commande thermique associés comme des éléments chauffants, des écrans thermiques et des isolants, et d'autres éléments du four, ainsi que de l'environnement présent dans le four. Ces impuretés supplémentaires tendent à être réparties dans la totalité d'un ruban de silicium, ce qui réduit de façon générale la durée de vie des porteurs dans le ruban et limite ainsi le rendement de conversion des cellules solaires fabriquées à partir dudit ruban, ainsi que le rendement de fabrication total de cellules solaires à rendement de conversion élevé. Il en résulte que, selon la pratique préférée pour faire croître un ruban de silicium par le procédé EFG, (a) on réalise les filières, les creusets et des éléments du four à partir de matières ayant une pureté aussi élevée que possible et (b) on accomplit l'opération de croissance dans un environnement gazeux inerte en utilisant un gaz ayant la pureté la plus élevée possible.

Le choix des matières pour les filières et les creusets est compliqué par le fait que le silicium en fusion réagit avec et/ou dissout la plupart des substances qu'on peut envisager comme matières pour les filières ou les creusets. Du fait qu'un certain degré de réactivité entre le silicium en fusion et la filière est inévitable, il est souhaitable que le produit de la réaction soit électriquement neutre dans le cristal de silicium ou qu'il soit structurellement compatible, s'il est insoluble dans le silicium, afin de ne pas produire une densité excessive de défauts cristallographiques qui conduiraient à un état excessivement polycristallin. En outre, la matière

constitutive de la filière et la conception de la filière doivent être telles qu'on puisse maintenir en permanence un front de cristallisation ayant une configuration appropriée, afin de réduire l'apparition de défauts de dislocation dans les cristaux (on notera à ce titre que, dans le cas habituel, un ruban de silicium obtenu par croissance par le procédé EFG n'est pas un monocristal idéal, mais est au contraire d'une nature généralement assez peu parfaite). Dans la croissance du silicium, les matières qui ont été envisagées le plus sérieusement comme matières possibles pour les filières sont le quartz fondu, le nitrure de silicium, le carbure de silicium et le graphite. Le quartz fondu a été rejeté du fait qu'il est très peu mouillé par le silicium liquide ; le nitrure de silicium est inacceptable du fait qu'il tend à réagir trop rapidement avec le silicium en fusion ; le carbure de silicium est mouillé par le silicium et a une résistance mécanique appropriée au point de fusion du silicium, mais la difficulté d'usiner le carbure de silicium lui-même le rend inacceptable dans le cas de filières capillaires pour faire croître des rubans relativement minces, comme des rubans ayant une épaisseur de 150 à 50 microns. De plus, le carbure de silicium sous forme convenant à la réalisation de filières capillaires n'existe pas avec une pureté appropriée.

Du fait des limitations concernant les matières de filières précitées, la technologie EFG courante pour la fabrication des rubans de silicium est basée sur des filières en graphite du fait que le graphite a une résistance mécanique appropriée au point de fusion du silicium, qu'il est facilement usinable, qu'il existe dans le commerce sous des formes convenant à la réalisation de filières capillaires avec une pureté supérieure à celle du carbure de silicium et qu'il est mouillé correctement et de manière stable par le silicium. Dans la technologie EFG courante, on préfère que les creusets soient également réalisés en graphite, bien que l'on ait également utilisé des creusets en quartz. Toutefois, l'utilisation de filières en graphite est limitée par la tendance des cristaux de carbure de silicium à se former au sommet de la filière sous l'effet de la réaction du graphite et du silicium

(fréquemment jusqu'au point d'arrêter la croissance du ruban ou de produire des variations de la forme de joints de grains, de vides ou de dislocations). Ces particules perturbent le front de cristallisation et tendent également à être emmenées sous la forme d'occlusions par le cristal en croissance. En ce qui concerne les occlusions de carbure de silicium, il est bien établi que les rubans de silicium obtenus par croissance par le procédé EFG en utilisant des filières en graphite peuvent contenir des particules de carbure de silicium à des niveaux qui sont nuisibles aux performances des cellules solaires et qu'une diminution de la présence de particules de carbure de silicium dans les rubans tend à donner une amélioration du rendement de fabrication des cellules solaires d'un rendement de conversion de 10-12 % que l'on peut obtenir à partir de tels rubans.

Le gaz inerte caractéristique qui est utilisé dans le but de réduire l'apparition d'impuretés dans le cristal obtenu par croissance est l'argon, bien que d'autres gaz inertes aient été également utilisés ou proposés. Dans tous les cas, la procédure habituelle consiste à utiliser des gaz inertes qui sont pratiquement exempts d'autres gaz, c'est-à-dire contenant moins de 5 ppm de n'importe quel autre gaz, à l'exception de l'oxygène et de la vapeur d'eau, chacun de ces derniers existant en quantités atteignant 10-25 ppm. On fait généralement circuler le gaz inerte dans le four avec un débit défini, calculé de façon à ne pas perturber le front de cristallisation, tout en faisant en sorte que les impuretés volatiles présentes dans la région de la zone de croissance soient entraînées hors du four, afin de réduire la probabilité que ces impuretés soient absorbées par le corps cristallin en croissance.

Malgré le soin apporté à la définition de la composition de la filière du creuset et des autres éléments du four, et à la pureté et au débit du gaz inerte dans la région de l'interface de croissance, on a continué à observer des variations imprévisibles de la qualité du ruban de silicium. Certaines des variations semblent être dues à l'apparition de grandes particules de carbure de silicium sur la surface du ruban ou dans le ruban au voisinage de sa surface, et/ou à la

présence de niveaux élevés de carbone dans le ruban. Il y a eu des accords quant à décider si oui ou non la présence d'oxygène dans le silicium semi-conducteur est nuisible, en particulier si l'impureté carbone est également présente. On a suggéré que l'oxygène devait être éliminé ou réduit à un niveau négligeable afin de rendre maximale la durée de vie des porteurs. D'autre part, le brevet U.S. 4 040 895 suggère qu'une réduction des courants de fuite se produit pour des niveaux d'oxygène plus élevés, par exemple  $13 \times 10^{17}$  à  $17 \times 10^{17}$  atomes/cm<sup>3</sup>.

Antérieurement à la présente invention, l'inventeur (conjointement avec une autre personne) a découvert que la qualité des rubans de silicium réalisés par croissance en utilisant une filière en graphite et un creuset en graphite pouvait être améliorée en maintenant une concentration prédéterminée de gaz contenant du carbone et de l'oxygène dans la région de la zone de croissance, que la concentration requise en gaz pouvait être obtenue en envoyant de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique ou de l'oxygène dans la région de croissance. L'oxyde de carbone et le gaz carbonique servent de sources d'oxygène. Toutefois, il est difficile avec l'appareil de l'art antérieur de régler la teneur en oxygène dans le four d'une manière reproductible et à des faibles concentrations. Par suite, la concentration d'oxygène dans le ruban tend à varier de façon imprévisible, avec pour conséquence une variation de la qualité du ruban. En outre, lorsqu'on fait croître un ruban de silicium en utilisant une cartouche de croissance cristalline du type décrit dans le brevet U.S. n° 4 118 197, l'alimentation de la zone de croissance avec ledit gaz ne peut être seulement effectuée de façon efficace que si l'ensemble à semelle froide positionné au-dessus de la région de croissance est éliminé, ce qui entraîne directement l'abaissement de la vitesse à laquelle on peut faire croître le cristal de façon satisfaisante.

En plus de la nécessité de régler la qualité des rubans de silicium ou d'autres configurations réalisées par croissance à partir d'une masse en fusion, il peut être souhaitable d'être en mesure de régler les propriétés physiques et/ou chimiques d'autres cristaux. Par exemple, il peut être souhaitable

d'incorporer une quantité faible mais précise d'un dopant dans la surface en fusion de la zone de croissance cristalline en envoyant un réactif gazeux dans ladite zone de croissance. Un but essentiel de l'invention est par suite de permettre de  
5 disposer d'un procédé de croissance amélioré de corps cristallins réalisés par croissance, en utilisant un organe de conformation dans la zone de croissance, qui soit agencé de façon à obtenir de façon plus uniforme un produit ayant des caractéristiques physiques et/ou chimiques prédéterminées et définies.

10 Un autre objectif de l'invention consiste à procurer un procédé de croissance de corps de silicium cristallin en utilisant une filière capillaire mouillable, qui utilise un moyen d'alimentation en gaz amélioré pour maintenir une concentration prédéterminée de gaz contenant du carbone et de l'oxygène dans  
15 la zone de croissance, le moyen d'alimentation en gaz étant conçu pour faciliter la croissance à la vitesse pratique maximale compatible avec le but de réduire au minimum ou d'éviter la formation de grandes particules de carbure de silicium à l'interface liquide/solide, de diminuer l'apparition de carbure  
20 de silicium dans le corps cristallin réalisé par croissance, et d'améliorer la qualité électronique du produit.

Un autre objectif encore de l'invention est de procurer un procédé EFG amélioré pour la croissance de cristaux de silicium de façon à améliorer sensiblement le rendement de conversion de l'énergie solaire de cellules solaires réalisées à par-  
25 tir de tels cristaux.

Encore un autre objectif essentiel à l'invention est de procurer un appareil amélioré pour faire croître des corps cristallins par le procédé EFG, qui autorise un réglage amélioré des caractéristiques physiques et/ou chimiques des cristaux  
30 réalisés par croissance, en permettant en même temps d'obtenir des vitesses de croissance maximales.

Selon un autre objectif encore, on propose un appareil de la nature précitée, qui rende possible la croissance de rubans  
35 de silicium ayant un nombre plus petit de grandes particules de carbure de silicium dans le ruban cristallin réalisé par croissance par rapport au nombre qui pouvait être obtenu jusqu'à présent par le procédé EFG, et par suite des propriétés

électroniques améliorées donnant naissance à des rendements de conversion d'énergie solaire plus élevés dans les cellules solaires réalisées à partir desdits rubans.

5 D'autres objectifs de l'invention seront en partie évidents et en partie apparents dans ce qui suit.

L'invention comprend en conséquence plusieurs stades ainsi que les rapports d'un ou de plusieurs de ces stades avec chacun des autres, et un appareil réunissant des caractéristiques de construction, des combinaisons d'éléments et un agencement de parties qui sont adaptées à la mise en oeuvre desdits stades. L'invention est illustrée à titre d'exemple dans la description détaillée qui va suivre.

15 Conformément à un aspect de l'invention, on propose, dans un procédé de croissance d'un corps cristallisé à partir d'une masse en fusion, dans lequel on utilise un organe de conformation dans la zone de croissance et il existe un ménisque de ladite masse en fusion entre l'organe de conformation et l'interface de croissance liquide/solide, et dans lequel la zone de croissance est enveloppée d'un mélange gazeux contenant une quantité prédéterminée d'un gaz additif apte à modifier favorablement les propriétés physiques ou chimiques du corps cristallisé par croissance, l'amélioration comprenant le déchargement du mélange gazeux à partir d'un moyen de passage de gaz se terminant au voisinage du ménisque, dans un 20 trajet d'écoulement au-dessus de la surface en fusion du ménisque, de façon à provoquer une circulation sensiblement uniforme dudit mélange gazeux sur la surface entière dudit ménisque.

Dans le cas de la croissance de corps de silicium, par exemple des rubans utilisant un organe de conformation en 30 graphite, le gaz réactif est un gaz qui fournit de l'oxygène réactif, à savoir de l'oxygène, du gaz carbonique ou de l'oxyde de carbone. On peut admettre que l'oxygène réagit avec les agents de contamination carbonés introduits dans le silicium, par exemple par contact dudit silicium avec les 35 composants graphités.

Conformément à un autre aspect de l'invention, on propose un appareil pour faire croître un corps cristallin à partir d'une masse en fusion comprenant, en combinaison, (a) un

creuset conçu pour contenir une masse en fusion, (b) un organe de conformation s'étendant depuis l'intérieur de la masse en fusion et prévoyant sur sa surface supérieure des moyens pour former dans une zone de croissance un ménisque de la masse en fusion qui se termine dans une interface de croissance liquide/solide, (c) un moyen de tirage pour retirer le corps cristallisé à mesure qu'il se forme à l'interface, et (d) un moyen pour assurer une atmosphère définie entourant la zone de croissance, l'amélioration comprenant un moyen pour décharger un mélange gazeux contenant un gaz additif apte à modifier favorablement les propriétés physiques ou chimiques du corps cristallisé en croissance, au voisinage du ménisque dans un trajet d'écoulement sur la surface en fusion du ménisque, pour réaliser un contact sensiblement uniforme du mélange gazeux avec la surface de la masse en fusion.

Conformément à un autre aspect encore de l'invention, on propose un appareil pour faire croître du silicium cristallisé sous forme de ruban, comprenant en combinaison un creuset en graphite pour retenir une masse de silicium en fusion ; un moyen de chauffage pour maintenir le silicium dans la forme d'une masse en fusion ; une filière capillaire s'étendant depuis l'intérieur de la masse en fusion et adaptée à former à partir de la masse de silicium en fusion un ménisque qui se termine dans une interface de croissance liquide/solide ; un moyen de tirage pour retirer le ruban de silicium cristallisé à mesure qu'il se forme à l'interface ; un moyen pour maintenir un gradient thermique prédéterminé dans le ruban à mesure qu'il est retiré de l'interface de croissance ; un ensemble d'écrans de filière définissant un passage de gaz, l'ensemble d'écrans de filière entourant l'extrémité supérieure de ladite filière capillaire et définissant avec une surface de la filière capillaire un trajet d'écoulement de gaz agencé de façon à diriger un gaz déchargé depuis ledit passage de façon essentiellement uniforme sur la surface pratiquement entière du ménisque ; et un moyen d'alimentation en gaz pour envoyer un gaz dans ledit passage de gaz, de façon à maintenir une atmosphère définie ou réglée entourant la surface de la masse en fusion et le ruban de silicium à mesure qu'il se forme à l'interface de croissance.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la description détaillée qui va suivre, donnée à titre indicatif, mais nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

5 la figure 1 est une vue en coupe longitudinale d'un mode de réalisation préférée de l'appareil de l'invention dans un four destiné à retenir une série de cartouches pour faire croître simultanément une série de rubans de silicium ;

10 les figures 2, 3 et 4 sont des vues en coupe de l'appareil de la figure 1, correspondant respectivement aux lignes 2-2, 3-3 et 4-4 de la figure 1 ;

la figure 5 est une vue en coupe à échelle agrandie, du moyen pour diriger le courant gazeux vers la surface de la masse en fusion à l'intérieur de la zone de croissance ;

15 la figure 6 est une vue en perspective du moyen représenté dans la figure 5 ;

la figure 7 est une vue en coupe à échelle agrandie, d'une modification de la réalisation du moyen de la figure 5 pour diriger le courant gazeux vers la surface de la masse en fusion à l'intérieur de la zone de croissance ;

20 la figure 8 est une vue en coupe partielle d'un autre mode de réalisation du moyen pour diriger le courant gazeux vers la surface du ménisque ;

25 la figure 9 est une vue en coupe longitudinale partielle d'un autre mode de réalisation de l'appareil de l'invention adapté à la croissance d'un ruban de silicium unique dans un four ; et

30 la figure 10 est une vue en perspective du moyen pour diriger le courant gazeux vers la surface de la masse en fusion à l'intérieur de la zone de croissance dans le mode de réalisation de la figure 9.

Dans la croissance des cristaux par le procédé EFG tel que pratiqué jusqu'à présent, les conditions de croissance habituelles ont fait intervenir une atmosphère ambiante consistant en argon à haute pureté que l'on fait passer dans le four avec des débits relativement élevés (15 à 25 renouvellements du volume par heure). Cette atmosphère ambiante est maintenue dans les fours dans lesquels on fait croître simultanément une

série de rubans de silicium comme décrit dans le brevet U.S. n° 4 118 197, aussi bien que dans des fours dans lesquels on fait croître seulement, à n'importe quel moment, un seul corps cristallisé, qu'il soit ou non sous forme de ruban.

5 L'invention implique essentiellement la disposition et l'utilisation d'un moyen amélioré pour décharger et diriger un mélange gazeux contenant une quantité prédéterminée d'un additif gazeux, apte à modifier favorablement les propriétés physiques et chimiques du cristal en croissance, sur la surface  
10 en fusion du ménisque à l'intérieur de la zone de croissance cristalline. Dans le cas de cristaux de silicium que l'on fait croître dans un appareil utilisant un organe de conformation formé de graphite, le gaz réactif est une source d'oxygène qui réagit avec les agents de contamination carbonés dans la masse  
15 de silicium en fusion de façon à diminuer la formation des grandes particules de carbure de silicium nuisibles. Bien que ceci n'ait pas été prouvé, on pense que l'oxygène peut également agir de façon à s'opposer à l'influence nuisible d'autres impuretés dans le corps cristallin en croissance. Comme on  
20 pourra le voir dans la description détaillée qui va suivre, conformément à l'invention, la source gazeuse d'oxygène est dirigée vers la surface de la masse en fusion dans la zone de croissance cristalline.

En se référant maintenant à la figure 1, l'appareil représenté est un four se présentant sous la forme d'une enceinte 2 munie de fenêtres d'observation 3 permettant de voir la croissance du cristal. Un creuset en graphite 5 est monté à l'intérieur du four au moyen d'un support approprié 6. Plusieurs  
25 éléments chauffants à résistance électrique 6, en graphite, sont également montés dans l'enceinte du four. Bien que ceux-ci ne soient pas représentés, on notera que ces éléments chauffants sont connectés à une source d'énergie électrique appropriée située à l'extérieur du four. Les éléments chauffants 6 sont espacés et disposés de façon à fournir de la chaleur au creuset  
30 5 afin de convertir en une masse de fusion 7 le silicium avec lequel le creuset est alimenté.

Bien que l'on n'ait représenté qu'une cartouche, il est entendu que le mode de réalisation du four des figures 1 à 6

est adapté à l'incorporation d'une série de cartouches 10 séparées pour faire croître des rubans cristallins individuels, les cartouches étant généralement similaires à celles qui sont décrites dans le brevet U.S. n° 4 118 197. Ceci exige que chaque  
5 cartouche contienne un organe de conformation, un moyen de réglage des températures à l'intérieur de la cartouche et un moyen pour assurer la présence d'une atmosphère gazeuse prédéterminée autour du corps du cristal en croissance.

L'extrémité supérieure de l'enceinte 2 du four comporte  
10 un orifice d'accès 8 par lequel on peut introduire la cartouche 10 dans l'enceinte du four et la placer de la manière qui est représentée sur les dessins. En outre, l'extrémité inférieure de l'enceinte 2 comporte un orifice d'entrée auquel est raccordé un conduit 11 qui est branché à une source (non représentée)  
15 d'un gaz convenable, par exemple un gaz inerte tel que de l'argon. L'extrémité supérieure de la cartouche 10 comprend de préférence une plaque d'embase métallique 12 qui fait fonction de source froide et qui détermine également en venant en contact avec la paroi d'extrémité supérieure du four, la distance  
20 sur laquelle la cartouche peut être descendue dans le four.

La cartouche 10 comprend un boîtier extérieur 13 de section transversale rectangulaire qui est constitué par une matière résistante à la chaleur et qui est fixé à l'embase 12, en étant suspendu à cette dernière. Le boîtier 13 se termine  
25 en un élément 14 de support de la filière, dans lequel sont découpés une série de passages 15 de gaz pour le gaz admis par l'intermédiaire du conduit 11.

Des fenêtres 16 d'observation sont ménagées dans le boîtier 13 de la cartouche de façon à fournir une ligne d'observation  
30 de la zone de croissance du cristal en cours de formation. L'organe de conformation représenté dans les figures 1-6 est une filière capillaire 20 qui peut être construite de diverses manières. Dans le mode de réalisation représenté, la filière comprend des plaques 21 et 22 en graphite, parallèles, disposées de façon à définir une fente capillaire 23 qui s'étend  
35 sensiblement sur toute la largeur des parties de plaques et suivant leur hauteur. La filière capillaire 20 est fixée à un élément 14 de support et elle présente une hauteur telle que

lorsque la cartouche 10 est introduite dans l'enceinte 2, l'extrémité inférieure de la filière 20 se trouve bien immergée en-dessous de la surface de la masse en fusion 7. La filière 20 s'étend à l'intérieur du boîtier 13 pour se terminer en une partie supérieure 25 dans laquelle les plaques 21 et 22 de filière présentent des côtés effilés se terminant par des surfaces d'extrémité 26 et 27, comme montré en détail, à l'échelle agrandie, dans la figure 5. La largeur de chaque surface d'extrémité 26 et 27, à savoir la dimension horizontale de gauche à droite dans la figure 5, est relativement petite et de façon caractéristique, elle est inférieure à 250 microns. Conformément aux enseignements des brevets U.S. n° 4 118 197 et 4 158 038, par l'intermédiaire de l'utilisation d'un germe cristallin de silicium approprié, on tire vers le haut un ruban de silicium 28 à partir de la filière 20, en utilisant tout mécanisme de tirage convenable, bien connu.

A l'intérieur de la cartouche 10 sont prévus des moyens pour régler la température du ruban pendant et après la formation et la croissance, de même que des moyens pour maintenir la filière capillaire dans un intervalle de température prédéterminé.

A l'intérieur du boîtier 13 de cartouche sont disposées, fixées à la plaque d'embase 12 et suspendues à partir de celle-ci, deux plaques en graphite 36 et 37 conductrices de la chaleur, ayant des faces 38 et 39 rectangulaires parallèles, espacées l'une de l'autre pour définir un passage 40 rectangulaire étroit à travers lequel le ruban 28 cristallin est tiré. Les plaques 36 et 37 forment le milieu conducteur de chaleur d'un réchauffeur complémentaire destiné à fonctionner comme régulateur de profil de températures conformément à l'enseignement du brevet U.S. n° 4 157 038. Un matériau isolant 41 convenable, par exemple un feutre de graphite, est bourré dans le boîtier 13 de cartouche autour des plaques 36 et 37 pour réduire les pertes thermiques. Le passage 40 se termine en un tampon de gaz 42 extérieur pourvu d'une fente 43 à travers laquelle le ruban 28 est tiré. Les tuyaux 44 d'alimentation en fluide permettent de faire circuler un gaz inerte, par exemple de l'argon, dans le tampon de gaz, ledit gaz inerte sortant à travers la

fente 43. Le tampon de gaz sert à empêcher un refoulement d'air extérieur dans la fente 40.

Comme on peut le voir dans les figures 1 et 2, les extrémités inférieures des plaques 36 et 37 sont encochées de façon à former deux cavités semblables 45 et 46 destinées à recevoir un élément de réchauffage électrique 47 (figure 2) réalisé en graphite. L'élément de réchauffage 47 peut prendre diverses formes et dans le cas représenté, il se présente, en vue en plan (figure 2), sous la forme d'une barre comportant une ouverture rectangulaire, avec deux parties latérales 48 s'étendant le long des cavités 45 et 46, tandis que les deux parties d'extrémités 49 s'étendent le long des surfaces correspondant aux bords opposés des plaques 36 et 37. L'élément de réchauffage 47 est fixé à une paire de barres 50 d'alimentation en courant électrique et supporté par ces barres (figure 2).

Comme représenté dans les figures 1 et 3, la cartouche comprend également un élément chauffant de filière, 55, à résistance électrique, et une paire d'éléments chauffants d'extrémité de filière, 56. L'élément chauffant 55 comporte des faces chauffantes 57 qui s'étendent le long des côtés larges de la partie d'extrémité supérieure 25 de la filière capillaire 20. Les éléments chauffants 55 et 50 sont réalisés en graphite. L'élément chauffant 55 est fixé à des première et seconde barres d'alimentation en courant électrique, 58, et il est supporté par ces barres qui sont à leur tour ancrées dans la plaque d'embase 12. Un élément chauffant d'extrémité 56 est supporté et alimenté par l'une des barres d'alimentation 58 et par une troisième barre d'alimentation 59, tandis que l'autre élément chauffant d'extrémité est supporté et alimenté par l'autre barre d'alimentation 58 et par une quatrième barre d'alimentation 60. Conformément aux enseignements du brevet U.S. n° 4 118 197, des barres d'alimentation en courant électrique s'étendent longitudinalement, parallèlement aux plaques 36 et 37, et elles sont ancrées dans la plaque d'embase 12. La plaque d'embase 12 est munie de moyens appropriés (non représentés) pour connecter les différentes barres d'alimentation en courant à une source d'énergie électrique. L'élément chauffant

47 chauffe les extrémités inférieures des plaques 36 et 37, tandis que les éléments chauffants 55 et 56 chauffent les quatre côtés de l'extrémité supérieure de la filière capillaire 20. Dans les dispositifs actuellement connus, la cartouche comprend également une ou plusieurs plaques plates faisant fonction d'écran thermique pour la partie 25 supérieure de la filière capillaire 20. Ces écrans thermiques, disposés normalement à l'axe de la filière capillaire, sont pourvus de fentes centrales allongées à travers lesquelles s'étend la partie supérieure 25 de la filière 20.

Afin de stabiliser le ruban de silicium au-dessus de l'interface de croissance et de permettre de le tirer à une vitesse relativement rapide, des moyens sont prévus pour le refroidir à une température comprise entre environ 600-1100°C. Ces moyens prennent la forme d'une plaque froide 61 (également désignée sous la nom de "semelle froide") pourvue d'une ouverture centrale 62. La plaque, formée d'un matériau hautement conducteur de la chaleur tel que le nickel ou le molybdène, est refroidie par un serpentín 63 creux périphérique à travers lequel on fait circuler de l'eau de refroidissement par l'intermédiaire des tuyaux 64 d'alimentation en liquide qui s'étendent extérieurement à partir de la cartouche. Une telle plaque froide est décrite en détail dans les brevets U.S. n° 4 118 197 et 4 158 038.

Ce qui vient d'être décrit de l'appareil des figures 1 à 5 est ancien et bien connu. Conformément au mode de fonctionnement habituel antérieur à l'invention, on introduit de façon continue dans l'enceinte du four, par un conduit 11, de l'argon ayant la pureté la plus élevée possible, avec des débits relativement élevés (par exemple, à une vitesse calculée pour produire environ 15 à 25 renouvellements du volume de gaz par heure). On fait croître un ruban 28 de façon continue à partir de la masse en fusion à l'extrémité supérieure 25 de la filière 20 et on remplace la masse en fusion consommée dans la formation du ruban par une circulation montante de masse en fusion dans le passage capillaire 23 de la filière. Après avoir été refroidi par la plaque froide 61, le ruban 28 est de nouveau chauffé par l'élément chauffant 47 à environ 1200°C pour le

débarrasser des contraintes thermiques. Finalement, le ruban est refroidi de façon contrôlée, par l'utilisation du régulateur de profil de températures qui comprend les plaques 36 et 37 conductrices de chaleur et l'isolant 42, et qui fournit une zone de refroidissement linéaire ou à peu près linéaire, caractérisée par les surfaces internes des plaques 36 et 37 s'étendant parallèlement et de façon étroitement adjacente aux côtés larges opposés du ruban 28. La chaleur est dissipée à partir de l'extrémité supérieure des plaques 36 et 37 conductrices de chaleur par l'intermédiaire de la plaque d'embase 12, tandis que l'alimentation en chaleur s'effectue à l'extrémité inférieure des mêmes plaques par l'élément chauffant 47, si bien qu'il s'établit un gradient de température dans le sens de la longueur, dans les plaques conductrices de chaleur dont les extrémités inférieures se trouvent à une température sensiblement plus élevée que celle de leurs extrémités supérieures. Le ruban 28 est tiré à une vitesse définie, ou réglée, (en général dans l'intervalle d'environ 2,0 à 4,0 cm/mn pour un ruban de silicium ayant une épaisseur d'environ 370 microns et une largeur d'environ 10 cm) à l'aide d'un mécanisme de tirage convenable (non représenté). La vitesse de tirage est fixée conformément à la vitesse à laquelle la chaleur latente de fusion est éliminée du ruban au niveau des fronts de cristallisation, c'est-à-dire à l'interface entre le ruban en croissance et le film en fusion à l'extrémité supérieure 25 de la filière 20. En accélérant la vitesse d'élimination de la chaleur latente de fusion, la plaque froide 61 entraîne l'obtention de la vitesse de tirage maximale.

Dans la mise en oeuvre classique du procédé EFG pour la croissance d'un ruban de silicium, le dispositif de commande du profil de température est conçu de façon que (1) les plaques 36 et 37 soient à leurs extrémités inférieures à une température proche du point de fusion du silicium, mais inférieure à ce point, et soient à leurs extrémités supérieures à une température proche, mais de préférence au-dessous, de la température à laquelle un écoulement plastique important se produit dans le silicium, (2) les plaques 36 et 37 produisent un gradient de température défini sur la longueur du ruban à mesure que

celui-ci se déplace dans le passage 40, et (3) le ruban soit à une température inférieure à celle pour laquelle aucun écoulement plastique notable ne se produit dans le ruban, au moment où celui-ci passe au-delà des extrémités supérieures des plaques 36 et 37, ou immédiatement après. Ce mode de fonctionnement contribue à faire en sorte que le ruban n'ait que peu ou pas de contraintes résiduelles après qu'il a été refroidi à la température ambiante. Par suite, du fait que le point de fusion du silicium est d'environ 1415°C et qu'il ne se produit que peu d'écoulement plastique notable dans un corps de silicium après qu'il a été refroidi jusqu'à une température inférieure à une plage comprise entre environ 600°C et environ 800°C, la pratique préférée consiste à faire fonctionner l'élément chauffant 55, le dispositif de régulation du profil de température et la plaque froide 61 de façon que la température de la filière dans la région de l'élément chauffant 55 soit d'environ 20-30°C au-dessus du point de fusion du silicium, le gradient de température verticale le long des plaques 36 et 37 soit à une certaine valeur comprise entre environ 25 et 100°C/cm, la température aux extrémités inférieures des plaques étant comprise entre environ 1050 et 1250°C, tandis que les températures à leurs extrémités supérieures sont d'environ 600°C ou moins, et la plaque froide 61 étant à une température de 400-600°C.

On sait que certains gaz tendent à exister ou à être produits dans le four, par exemple par dégazage d'éléments du four. Du fait que de nombreux gaz qui naissent dans l'ambiance du four sont nuisibles pour la croissance du cristal et la qualité du produit, on doit les extraire du four. Dans un four ouvert comme celui qui est représenté sur la figure 1 (ainsi appelé pour le distinguer d'un four dans lequel l'enceinte est maintenue sous vide et doit donc être complètement hermétique), il y a également le problème des fuites faisant pénétrer de l'air dans l'enceinte 2 par l'intermédiaire du passage 40, ainsi qu'autour de la cartouche. L'enceinte 2 ne comporte généralement pas d'orifice de sortie de gaz et à la place, le seul chemin de sortie prévu pour le gaz de purge constitué par de l'argon passe par le passage 40 de la cartouche. Par un

choix convenable de la pression et du débit de l'argon introduit à travers les tuyaux 41 dans le tampon 42, il est possible d'empêcher le refoulement de l'air dans la cartouche 10 à travers le passage 40. Toutefois, ceci n'élimine pas le problème  
5 des gaz contaminants qui sont engendrés dans le four et qui ont un effet indéterminé sur les propriétés du cristal réalisé par croissance.

Comme déjà mentionné ci-dessus, antérieurement à l'invention, l'inventeur ainsi qu'une autre personne ont déterminé  
10 que par une introduction délibérée d'un gaz contenant du carbone, de préférence un gaz qui contient également de l'oxygène, dans l'environnement gazeux présent dans le four et dans la cartouche, et en permettant au mélange gazeux résultant de diffuser à la surface du ménisque, il est possible d'augmenter  
15 de façon notable la qualité du ruban à mesure de sa croissance et de diminuer la fréquence de l'entraînement de particules de SiC sur la surface du ruban. Ces améliorations conduisent toutes deux à améliorer matériellement la performance de la substance cristallisée constituée par le silicium lorsqu'elle  
20 est incorporée dans les cellules photovoltaïques. Dans cette technique antérieure, on introduit le gaz contenant du carbone par l'intermédiaire de la cartouche, dans la région générale au-dessus de la filière, par des passages qui sont définis entre les plaques de graphite et l'isolant et qui conduisent  
25 par l'intermédiaire d'un collecteur et d'une série de passages inclinés dans l'extrémité inférieure du passage à travers lequel le ruban est tiré. Ceci a pour effet que l'additif gazeux pénètre dans la fente de croissance (comparable au passage 40) suffisamment au-dessus de l'interface de croissance liquide/  
30 solide pour le rendre nécessairement tributaire de la quantité de mouvement et de la diffusion pour atteindre l'interface. Cet agencement exige également que l'additif gazeux se déplace en s'opposant à l'écoulement du courant d'argon de la zone principale utilisé pour balayer de façon continue le four et  
35 la cartouche, ce qui rend difficile d'obtenir et de maintenir un schéma de distribution uniforme de l'additif gazeux sur la surface du cristal. Un autre problème qui se pose avec le développement effectué antérieurement par l'inventeur, en

coopération avec une tierce personne, réside dans le fait qu'il n'est pas possible d'incorporer une semelle froide dans la cartouche car elle gênerait le schéma de la circulation gazeuse. Par suite, bien que l'on pouvait former des rubans de qualité  
5 meilleure, la vitesse à laquelle ceux-ci pouvaient être tirés était inférieure à la vitesse maximale à laquelle la croissance pouvait être conduite en utilisant une ou plusieurs semelles froides.

Bien que ce procédé de l'art antérieur ait conduit à  
10 la production de rubans de silicium ayant des propriétés plus désirables que celles de rubans réalisés par croissance sans un additif gazeux, à savoir un gaz contenant de l'oxygène, l'inventeur a maintenant trouvé qu'il est possible d'obtenir  
15 une croissance de cristaux de silicium ayant des propriétés améliorées, par exemple, une longueur élevée de diffusion dite SPV (longueur de diffusion des porteurs minoritaires déterminée par la technique de la tension photoélectrique en surface), sans devoir supporter une diminution quelconque de la vitesse de tirage. Ceci est obtenu en prévoyant un moyen mécanique au voisinage du ménisque pour le déchargement et l'orientation de la  
20 source d'additif gazeux oxygéné sur et par-dessus le ménisque en fusion de façon uniforme, essentiellement suivant sa surface entière. A cet effet, le moyen mécanique comprend un passage entourant l'extrémité de sommet 25 de la filière capillaire 20. Comme représenté dans les figures 1 et 5, ce passage constitue de préférence un passage 70 défini par un ensemble formant écran thermique qui comprend des écrans thermiques 71 et 72 en graphite, parallèles, qui entourent l'extrémité supérieure de la filière. Le mélange gazeux désiré, par exemple,  
25 de l'argon mélangé avec environ 50 ppm et respectivement 5000 ppm d'un gaz contenant de l'oxygène dans le cas du silicium formé au moyen d'une filière en graphite, est envoyé dans le passage 70 à travers une série de tuyaux 75 d'admission de gaz fixés à l'écran thermique 71 supérieur et se trouvant en  
35 communication de fluide avec le passage 70. Le tuyau 75 d'admission de gaz remonte à travers l'isolation 41 et est connecté à une source convenable (non représentée) du mélange gazeux destiné à être introduit.

De préférence, comme représenté dans la figure 5, les écrans de chaleur 71 et 72 sont placés dans les parois du boîtier 13, sur un épaulement 76 découpé suivant la périphérie dudit boîtier et sont maintenus mutuellement espacés à l'aide d'un anneau d'écartement 77 extérieur en graphite et d'une série de cales d'écartement 78 mutuellement espacées. Il est bien entendu prévu dans le cadre de l'invention d'utiliser tous moyens d'écartement pour maintenir les écrans thermiques 71 et 72 mutuellement espacés, de même que d'utiliser d'autres moyens convenables pour retenir l'ensemble formant écran thermique à l'intérieur du boîtier de la cartouche. En plus du fait qu'ils définissent le passage 70, les écrans thermiques 71 et 72 contribuent à maintenir une distribution de température convenable autour de l'extrémité supérieure de la filière.

Comme on peut le voir dans les vues fragmentaires respectives, en coupe et en perspective, à échelle agrandie, des figures 5 et 6, les écrans thermiques 71 et 72 sont pourvus respectivement de découpes 80 et 81 longitudinales centrales, pour assurer en combinaison une ouverture centrale de forme allongée dans laquelle la partie 25 supérieure des plaques 21 et 22 de filière s'étend. Comme représenté dans lesdites figures, la partie 25 supérieure des plaques de la filière capillaire ont des surfaces latérales inclinées vers l'intérieur, et de préférence les surfaces latérales des écrans thermiques qui définissent les découpes 80 et 81 sont inclinées de façon complémentaire afin de définir un passage 82 de gaz étroit autour de la partie supérieure de la filière capillaire.

Lors de la croissance d'un corps de silicium, représenté ici sous forme de ruban, la masse de silicium 85 en fusion monte sous une action capillaire à partir du creuset 7 par la fente capillaire 23, et à mesure qu'elle émerge, elle mouille les surfaces d'extrémité supérieure étroites 26 et 27 de la filière. A mesure que cette masse en fusion est tirée vers le haut, elle forme un ménisque 86 qui s'étend jusqu'à l'interface 87 de croissance liquide/solide, au-delà duquel ladite masse devient tout d'abord plastique, puis se transforme en un corps 28 cristallin solide. A l'intérieur de la région du ménisque 86 se trouve la zone de croissance. D'après ce qui précède, on

peut observer que la masse en fusion formant le ménisque 86 présente des surfaces actives pour un contact avec un ou plusieurs gaz réactifs ou additifs, à savoir des gaz que l'on peut utiliser pour régler et/ou modifier les propriétés chimiques et/ou physiques du cristal réalisé par croissance.

Dans la mise en oeuvre de l'invention, on fait circuler un tel gaz ou de tels gaz de façon qu'ils réalisent un contact direct et sensiblement uniforme avec essentiellement la surface entière du ménisque en permettant d'obtenir un effet uniformément défini ou réglé sur le cristal 28 en cours de croissance. Dans le mode de réalisation de la figure 5, les gaz circulent dans un mouvement ascendant le long de la surface entière du ménisque. Comme la quantité désirée d'un tel additif gazeux est normalement très faible, il est en général préférable de l'introduire dans un gaz inerte, par exemple de l'argon. Comme on pourra le voir dans la figure 5, le mélange gazeux, par exemple de l'argon et du gaz carbonique, s'écoule à travers les tuyaux 75 d'entrée, à travers le passage 70, puis sort dans le passage 82 en remontant de façon à envelopper uniformément les surfaces du ménisque 86 comme représenté par les flèches. Ainsi, la présence de l'additif gazeux est assurée, quel que soit son schéma d'écoulement, directement et uniformément d'une manière qui facilite le réglage de la concentration de l'additif gazeux en contact avec le ménisque. Dans le mode de réalisation de la figure 5, on pourra voir que, comme le gaz inerte introduit par le conduit 11 circule en remontant à travers le four et les cartouches présentes à l'intérieur du four, il ne se produit aucune circulation de gaz à contre-courant qui aurait pour effet d'interrompre le schéma de circulation de l'additif gazeux.

Il est bien entendu que la filière ou un autre organe de conformation peut avoir une configuration quelconque et que les découpes ménagées dans les écrans thermiques 71 et 72 peuvent être conçues pour se conformer aux configurations qui assurent le schéma voulu pour la circulation de gaz autour de la surface de la masse en fusion en-dessous de l'interface liquide/solide. Dans les cas où le silicium que l'on fait croître et/ou les écrans thermiques définissant le passage se

trouvent en-dessous du ménisque et au voisinage des surfaces inclinées des éléments 21 et 22, comme dans la figure 1, les écrans doivent être formés en graphite en raison de la température à laquelle ils doivent fonctionner. Dans le cas où  
5 l'ensemble à écrans thermiques creux se trouve au-dessus de la zone de croissance et exposé à une température inférieure au point de fusion du silicium, il doit être réalisé en quartz ou en graphite. Lorsque les éléments 71 et 72 des écrans thermiques sont situés à l'emplacement de l'extrémité supérieure de  
10 la filière ou près de ladite extrémité, ils peuvent ne pas être réalisés en quartz car ce dernier tend à se ramollir et à s'affaïsser au point de fusion du silicium.

L'art antérieur contient des références à un appareil dans lequel des moyens sont prévus pour diriger des gaz inertes vers les cristaux au-dessus de l'interface liquide/solide.  
15

Les exemples dudit art antérieur sont les brevets U.S. n° 3 124 489 et 3 265 469 et le brevet français n° 1 235 714 publié le 5 février 1962. Dans le brevet U.S. n° 3 124 489, des jets isolés opposés d'un gaz inerte sont dirigés vers un  
20 ruban de cristal au-dessus de l'interface de croissance pour provoquer le refroidissement de la matière au-dessous de la sortie de l'embouchure d'une filière, en formant ainsi l'interface liquide/solide à l'intérieur de la filière. Dans le brevet U.S. n° 3 265 469, on dirige vers le bas une série de jets  
25 d'un gaz inerte ou non réactif, à partir du dessus de l'interface liquide/solide vers la surface de la masse en fusion maintenue dans une configuration convexe par une lèvre annulaire. Le brevet français n° 1 253 174 enseigne l'utilisation de jets de gaz dirigés vers le bas pour régler le diamètre d'une  
30 baguette cristalline tirée à partir d'une masse en fusion. Ainsi, la nature des gaz utilisés dans l'art antérieur, les schémas de circulation qui leur sont impartis, les emplacements de leur introduction, et les buts pour lesquels ils sont utilisés, sont en contraste direct avec le procédé et l'appareil de l'in-  
35 vention.

La figure 7, par laquelle on utilise les mêmes repères numériques pour identifier les mêmes constituants que ceux représentés dans les figures 1 à 6, représente l'addition d'un

moyen définissant un second passage ou passage auxiliaire pour introduire une quantité supplémentaire du même additif gazeux que celui dirigé à travers le passage 70 ou une quantité prédéterminée d'un autre gaz. Ce moyen comprend des écrans thermiques 90 et 91 parallèles, définissant entre eux un passage 92. Les écrans sont situés en-dessous de la plaque ou semelle froide 61 et sont représentés de façon à être maintenus espacés par un anneau 93 extérieur et une série de cales d'écartement 94, l'ensemble étant fixé dans une rainure découpée dans les parois du boîtier 13. Pour la croissance du silicium, les écrans 90 et 91 peuvent être réalisés en quartz ou silicium, car ils sont logés dans une région ayant une température inférieure au point de fusion du silicium, tandis que les plaques 71 et 72 doivent être réalisées en graphite car elles sont exposées à des températures se trouvant au point de fusion du silicium ou au-dessus. Les entrées 75 de gaz passent à travers cet ensemble d'écrans supérieur et sont pourvues d'orifices 95 d'arrivée des gaz qui s'ouvrent dans les passages 92. Comme dans le cas de l'ensemble d'écrans de filière inférieur, les écrans supérieurs 90 et 91 sont pourvus de découpes de forme allongée pour former un passage 95 de circulation du gaz, autour du cristal 28. Le gaz quittant les passages 92 circule vers le bas à travers le passage 96, et se mélange avec le gaz du passage 82 fourni par le moyen de passage de l'ensemble d'écrans de filière inférieur. Le gaz provenant des passages 82 et 92 quitte la cartouche par l'intermédiaire des ouvertures 16 qui peuvent être connectées au tampon de gaz 42 pour être évacué du four. Si les ouvertures 16 sont omises ou obturées par une fenêtre en verre résistant à la chaleur, le passage 96 est de préférence réalisé de façon à être plus grand et/ou on rend le débit gazeux dans le passage 92 inférieur à celui qui traverse le passage 70, de sorte que les gaz des passages 70 et 92 tendent à circuler en remontant à travers le passage 96 autour du cristal.

35 Dans le mode de réalisation de la figure 7, on dirige le même mélange gazeux, par exemple un gaz inerte contenant le gaz réactif ou additif, le long de la surface entière du cristal exposée au schéma de circulation du gaz additif. Il

est également prévu conformément à l'invention de prévoir des tuyaux d'entrée séparée, comparables au tuyau 75, pour les passages 70 et 92, dans quel cas les gaz dirigés vers le ménisque ou les surfaces de la masse en fusion de la zone de croissance et vers les surfaces du cristal au-dessus de l'interface 87 liquide/solide peuvent être de compositions différentes. Dans chaque cas, le gaz déchargé par les passages 82 et 92 contribue à maintenir une concentration prédéterminée d'additif gazeux dans la zone de croissance.

10 La figure 8 représente une modification dans laquelle les écrans thermiques 71 et 72 sont établis et conformés de sorte que l'écran 71 se trouve en-dessous de l'extrémité supérieure de la filière capillaire formée par les éléments 21 et 22 et l'extrémité de sortie du passage 70 et dirigée vers le haut de façon à décharger le gaz vers l'extrémité supérieure de la filière et le ménisque 86.

Les figures 9 et 10 illustrent respectivement des vues fragmentaires, en coupe et en perspective, de l'application de l'invention à des fours à creuset unique. Le creuset 5 et les éléments chauffants 6 ont une configuration circulaire, et la filière capillaire est supportée par une plaque 100 de couverture du creuset qui supporte également un ensemble d'écrans thermiques comprenant un écran supérieur 102 maintenu espacé de l'écran thermique inférieur 103 par une bague annulaire 104. L'ensemble d'écrans thermiques est mis en place dans une bague 105 bridée vers l'intérieur qui maintient l'écran 103 espacé de la couverture 100. Les conduits d'admission de gaz envoient du gaz dans le passage 106 défini entre les écrans 102 et 103. Comme on peut le voir dans les figures 9 et 10, les écrans 102 et 103 sont pourvus de découpes centrales 106 correspondant à celles qui sont décrites en détail ci-dessus conjointement à la description de la figure 5, et répondant au même but.

Le procédé de l'invention sera maintenant décrit avec plus de détails en référence aux exemples suivants qui sont destinés à illustrer l'invention sans nullement la limiter dans son cadre et son esprit.

## EXEMPLE 1

On utilise l'appareil représenté dans les figures 1 à 6 pour faire croître des rubans de silicium ayant une largeur d'environ 10 cm et une épaisseur d'environ 370 microns. La masse fondue est dopée par le bord à 4 ohms/cm et on maintient le débit de l'argon introduit par l'intermédiaire du conduit 11 dans la zone principale du four, à 6 l/mn. On réalise la croissance de tous les échantillons à 3 à 3,5 cm/mn. On effectue plusieurs essais en faisant varier la composition du mélange gazeux introduit dans la cartouche par l'intermédiaire des tuyaux 75 et des passages 70 (figure 5) et le débit avec lequel on fait circuler les mélanges gazeux. Les paramètres opératoires sont réunis dans la tableau I. Afin d'évaluer l'effet de l'introduction des additifs gazeux, on détermine la longueur de diffusion moyenne des porteurs minoritaires  $\bar{L}_D$  par la technique de la tension photoélectrique en surface. Ces valeurs sont également indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I

Effet de l'additif gazeux dirigé vers le ménisque sur la longueur de diffusion moyenne des porteurs minoritaires,  $\bar{L}_D$ , des cristaux réalisés par croissance

Echantillon n°	Mélange gazeux dirigé vers le ménisque	Quantité d'additif gazeux dans le mélange gazeux (ppm)	$\bar{L}_D$ du cristal de silicium ( $\mu\text{m}$ )
1	Argon	-	21,1
2	CO dans l'argon	500	44,6
3	CO dans l'argon	670	33,0
4	Argon	-	18,9
5	CO <sub>2</sub> dans l'argon	1300	45,3
6	CO <sub>2</sub> dans l'argon	2300	34,4
7	CO <sub>2</sub> dans l'argon	700	27,5

D'après les résultats mentionnés dans le tableau I et d'autres résultats expérimentaux, on a déterminé selon l'invention que pour les conditions opératoires employées dans ces exemples, la quantité optimale de la source d'oxygène entraînée dans l'argon et déchargée à partir du passage se terminant au voisinage du fond du ménisque en fusion, est comprise dans l'intervalle d'environ 50 ppm et 5000 ppm du mélange

gazeux, c'est-à-dire de l'argon avec de l'oxyde de carbone ou du gaz carbonique. Il est ainsi aisément évident que le contact du ménisque avec le gaz contenant de l'oxygène dans l'intervalle spécifié ci-dessus a un effet favorable notable sur au moins  
5 l'une des propriétés physiques, par exemple, la  $\bar{L}_D$  des cristaux ainsi réalisés par croissance.

Les résultats du tableau I montrent que des variations relativement mineures des concentrations du CO ou du CO<sub>2</sub> ajouté à l'argon entraînent des modifications relativement majeures  
10 des valeurs  $\bar{L}_D$  du ruban réalisé par croissance. En délivrant le CO ou le CO<sub>2</sub> très près de la surface du ménisque et en conférant à l'additif gazeux un schéma de circulation qui réalise un contact direct avec le ménisque, il est possible de régler  
15 précisément et uniformément les propriétés physiques du cristal en cours de croissance en procédant seulement à de très faibles variations de la concentration en additif. On peut obtenir des résultats similaires en utilisant un mélange convenable de O<sub>2</sub> et d'argon ou un mélange de ces gaz avec une  
20 quantité supplémentaire de CO<sub>2</sub> ou de CO, par exemple de l'argon avec 2300 ppm de CO<sub>2</sub> et 23 ppm de O<sub>2</sub>.

#### EXEMPLE 2

On fait croître des rubans de silicium ayant une largeur d'environ 10 cm et une épaisseur d'environ 370 microns conformément au mode opératoire et aux autres conditions de l'exemple  
25 1, excepté que la cartouche ne comporte pas d'ensemble d'écrans thermiques creux entre la semelle froide et la filière et qu'on introduit le mélange gazeux contenant O<sub>2</sub> dans le four au débit de 2 l/mn par les passages ménagés dans les plaques 36 et 37  
30 qui débouchent sur le passage 40 au-dessus du niveau de la plaque ou semelle froide 61. On effectue plusieurs essais en faisant varier la composition du mélange gazeux introduit dans la cartouche et le débit auquel on provoque la circulation du mélange gazeux. On fait varier le débit gazeux principal à  
35 travers le conduit 11 de 0 à 10 l/mn. La vitesse de tirage est de 3,4 cm/mn. La longueur de diffusion moyenne des porteurs minoritaires  $\bar{L}_D$  est déterminée par la technique de tension photoélectrique en surface, les valeurs ainsi obtenues étant indiquées dans le tableau II.

TABLEAU II

Echantillon n°	Mélange gazeux introduit dans la cartouche	Quantité d'additif gazeux dans le mé- lange gazeux (ppm)	$\bar{L}_D$ du cristal de silicium ( $\mu\text{m}$ )
5	1 Argon	-	17,9
	2 CO dans l'argon	1000	18,1
	3 CO dans l'argon	1000	21,8
	4 CO dans l'argon	5000	11,6
	5 CO dans l'argon	1000	13,7

Les valeurs relativement basses de la longueur de dif-  
 10 fusion moyenne des porteurs minoritaires exposées dans le ta-  
 bleau II sont supposées dues au fait que la semelle froide  
 empêche le gaz introduit dans la cartouche d'envelopper de  
 façon appropriée le ménisque, et a pour effet de le faire réa-  
 gir avec le matériau de la semelle froide, ce qui a pour effet  
 15 d'ajouter des impuretés indésirables à la masse de silicium en  
 fusion au sommet de la filière.

On peut ainsi voir que les objectifs exposés ci-dessus,  
 y compris ceux qui apparaissent dans la description précitée,  
 sont satisfaits de façon efficace.

20 Il est entendu que l'on peut mettre en oeuvre l'inven-  
 tion suivant de nombreuses modifications et variantes sans  
 toutefois s'écarter des caractéristiques de l'invention.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé amélioré pour la croissance d'un corps cristallisé (28) à partir d'une masse en fusion (7) dans lequel on utilise un organe de conformation (20) dans la zone de croissance et il existe un ménisque (86) de ladite masse en fusion (7) entre ledit organe de conformation (20) et l'interface (87) de croissance liquide/solide, et dans lequel ladite zone de croissance est enveloppée par un mélange gazeux contenant un gaz additif apte à modifier favorablement les propriétés physiques ou chimiques du corps cristallisé en croissance, caractérisé par le fait qu'il consiste à décharger ledit mélange gazeux à partir d'un passage de gaz (70,82) se terminant au voisinage du fond dudit ménisque (86) dans un trajet de circulation conduisant le long de la surface en fusion dudit ménisque pour provoquer la circulation dudit mélange gazeux de façon sensiblement uniforme sur la surface entière dudit ménisque.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il consiste à poursuivre la circulation dudit mélange gazeux le long dudit corps cristallisé (28).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que ledit organe de conformation (20) est une filière capillaire de forme allongée agencée de façon à faire croître le corps cristallisé sous forme de ruban.

4. Procédé amélioré pour faire croître un corps de silicium cristallisé (28) à partir d'une masse de silicium en fusion (7) dans lequel on utilise un organe de conformation (20) constitué par une filière capillaire pour conférer une configuration prédéterminée au corps de silicium cristallisé par croissance et il existe un ménisque (86) de ladite masse de silicium en fusion entre ladite filière capillaire (20) et l'interface (87) de croissance liquide/solide, et dans lequel ladite zone de croissance est enveloppée d'un mélange gazeux contenant une quantité prédéterminée d'un additif gazeux apte à modifier favorablement les propriétés physiques ou chimiques du corps de silicium cristallisé par croissance (28), caractérisé par le fait qu'il consiste à décharger ledit mélange gazeux à partir d'un passage de gaz (70,82) se terminant au voisinage du fond dudit ménisque (86) dans un trajet d'écoulement conduisant vers le haut le long de la surface en fusion

dudit ménisque pour provoquer la circulation dudit mélange gazeux de façon sensiblement uniforme sur la surface entière dudit ménisque.

5           5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'on poursuit la circulation dudit mélange gazeux le long dudit corps de silicium cristallisé (28) au-dessus de l'interface de croissance liquide/solide (87).

10           6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que la filière capillaire (20) a une configuration allongée, conçue pour faire croître ledit corps de silicium cristallisé sous forme de ruban.

          7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que l'additif gazeux est une source d'oxygène et que le mélange gazeux comprend ladite source d'oxygène et de l'argon.

15           8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la source d'oxygène est de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, de l'oxygène ou un mélange de ceux-ci.

20           9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la source d'oxygène est présente dans l'argon en une quantité comprise entre environ 50 ppm et environ 5000 ppm.

          10. Appareil amélioré pour faire croître un corps cristallisé (28) à partir d'une masse en fusion (7), comprenant en combinaison (a) un creuset (5) en graphite agencé de façon à contenir une masse en fusion (7), (b) un organe de conformation (20) en graphite s'étendant depuis l'intérieur de ladite masse en fusion et prévoyant sur sa surface supérieur (25) un moyen (26,27) pour former dans une zone de croissance un ménisque (86) de ladite masse en fusion qui se termine dans une interface (87) de croissance liquide/solide, (c) un moyen de tirage pour retirer le corps cristallisé (28) à mesure de sa formation à ladite interface (87) et (d) un moyen (11) pour assurer une atmosphère définie entourant ladite zone de croissance, caractérisé par le fait qu'il comprend un moyen (70,82) pour diriger un courant de mélange gazeux contenant un additif gazeux apte à modifier favorablement les propriétés physiques ou chimiques du corps cristallisé en croissance au voisinage du fond dudit ménisque dans un trajet de circulation conduisant vers le haut le long de la surface en fusion dudit ménisque pour réaliser un contact direct sensiblement uniforme dudit mélange gazeux avec ladite

25  
30  
35

surface de la masse en fusion (7).

11. Appareil selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit organe de conformation (20) comprend une filière capillaire.

5 12. Appareil selon la revendication 10, caractérisé par le fait que ledit moyen pour diriger le mélange gazeux le long de ladite surface de la masse en fusion comprend, en combinaison : (a) des écrans de filière (71,72) définissant un passage de gaz (70) , lesdits écrans de filière entourant l'extrémité supérieure de  
10 ladite filière capillaire et définissant avec la surface de celle-ci un passage (82) pour l'écoulement gazeux agencé de façon à diriger ledit mélange gazeux à partir dudit passage de gaz (70) vers le haut le long de ladite surface de la masse en fusion ; et (b) un moyen (75) d'alimentation en gaz pour envoyer ledit mélange gazeux dans ledit passage de gaz (70).

15 13. Appareil selon la revendication 12, caractérisé par le fait qu'il comprend des écrans auxiliaires (90,91) au-dessus desdits écrans de filière (71,72) et définissant un passage de gaz auxiliaire (92), lesdits écrans auxiliaires entourant ledit corps cristallisé (28) au-dessus de l'interface de croissance  
20 liquide/solide (87) et définissant avec sa surface un passage auxiliaire (96) d'écoulement de gaz conçu pour assurer une circulation de gaz le long de ladite surface du corps cristallisé, et des moyens auxiliaires (95) d'alimentation de gaz pour envoyer du gaz dans ledit passage de gaz (92) entre lesdits écrans auxiliaires (90,91).

25 14. Appareil selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le moyen d'alimentation (75) de gaz pour envoyer le mélange gazeux dans ledit passage (70) de gaz entre les écrans de filière (71,72) sert de moyen auxiliaire (95) d'alimentation de gaz.

30 15. Appareil selon la revendication 11, caractérisé par le fait que la filière capillaire (20) est de configuration allongée, conçue pour former ledit corps cristallisé sous forme de ruban.

35 16. Appareil pour faire croître du silicium cristallisé sous forme de ruban (28), caractérisé en ce qu'il comprend, en combinaison : (a) un creuset (5) pour retenir une masse de silicium en fusion (7) ; (b) des moyens de chauffage (6) pour maintenir ledit silicium sous forme fondue ; (c) une filière capillaire (20) sous la forme de deux plaques de filière parallèles

(21,22) de forme allongée définissant entre elles une fente capillaire (23), s'étendant depuis l'intérieur de ladite masse en fusion (7) et étant pourvue sur ses surfaces supérieures (25) de moyens (26,27) pour former un ménisque (86) de ladite masse de silicium en fusion (85) qui se termine dans une interface (87) de croissance liquide/solide ; (d) des moyens de tirage pour retirer le ruban de silicium cristallisé (28) à mesure qu'il se forme à ladite interface ; (e) des moyens (36, 37,46,47) pour maintenir un gradient thermique prédéterminé dans ledit ruban (28) à mesure qu'il est retiré à partir de ladite interface de croissance (87) ; (f) des écrans de filière (71,72) espacés définissant entre eux un passage de gaz (70), lesdits écrans de filière entourant l'extrémité supérieure de ladite filière capillaire (20) et définissant avec sa surface un passage (82) pour l'écoulement gazeux agencé de façon à diriger un gaz vers le haut et de façon essentiellement uniforme sur pratiquement la surface entière en fusion dudit ménisque (86) ; (g) des moyens (75) d'alimentation en gaz pour alimenter en gaz le passage de gaz (70) défini entre lesdits écrans de filière espacés (71,72) ; et (h) des moyens (11) pour maintenir une atmosphère réglée ou définie entourant la surface de la masse en fusion (7) et le ruban de silicium (28) à mesure qu'il se forme à ladite interface de croissance (87).

17. Appareil selon la revendication 16, caractérisé par le fait que lesdits moyens pour maintenir une atmosphère définie comprennent un boîtier (2) et un moyen (11) pour introduire dans le fond dudit boîtier un gaz inerte à un débit prédéterminé.

18. Appareil selon la revendication 17, caractérisé par le fait qu'il comprend un boîtier de cartouche (13) à l'intérieur dudit boîtier (2), supportant ladite filière capillaire (20) et lesdits écrans de filière espacés (71,72) et contenant les moyens (36,37,46,47) pour maintenir un gradient thermique prédéterminé.

19. Appareil selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le moyen pour alimenter en gaz le passage de gaz (70) défini entre lesdits écrans de filière espacés (71,72) comprend une série de conduits de gaz (75) assurant une communication de fluide entre ledit passage de gaz (70) et une source dudit gaz, extérieure audit boîtier (2).

20. Appareil selon la revendication 19, caractérisé par le fait qu'il comprend des écrans auxiliaires espacés (90,91) au-dessus des écrans de filière espacés (71,72) et définissant entre eux un passage auxiliaire de gaz (92), lesdits écrans auxiliaires (90,91) entourant ledit corps cristallisé (28) au-dessus de ladite interface de croissance liquide/solide (87) et définissant avec sa surface un passage auxiliaire (96) d'écoulement gazeux agencé de façon à assurer une circulation de gaz, qui est une poursuite de la circulation dudit gaz sur ladite surface de la masse en fusion, vers le haut sur ledit ruban de silicium cristallisé (28), et des moyens (95) d'alimentation auxiliaire de gaz pour alimenter en gaz ledit passage de gaz (92) entre lesdits écrans auxiliaires (90,91).

21. Appareil selon la revendication 20, caractérisé par le fait que ledit moyen d'alimentation en gaz (75) sert d'alimentation auxiliaire en gaz (95).



Pl. I-5

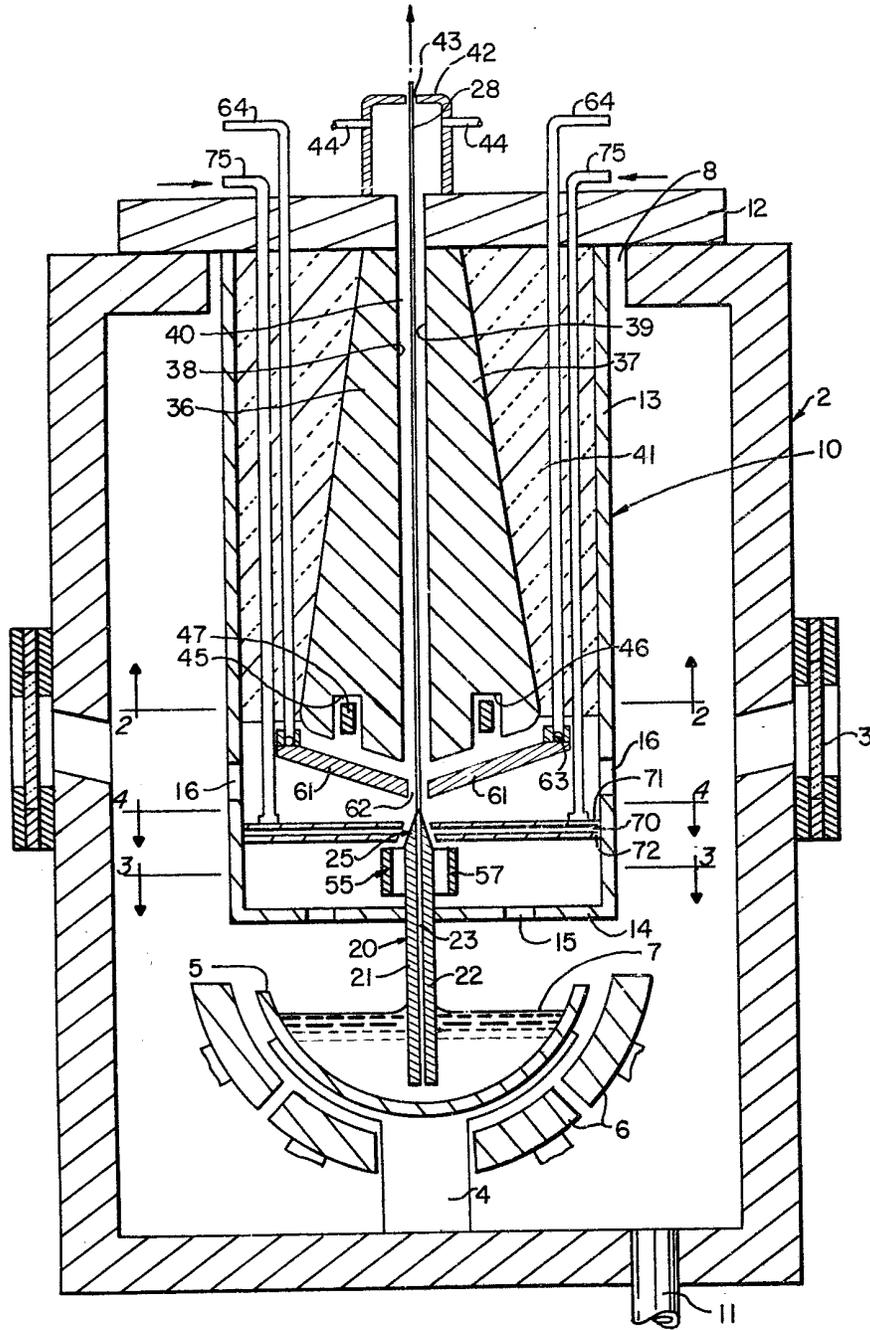


FIG. 1

Pl. II-5

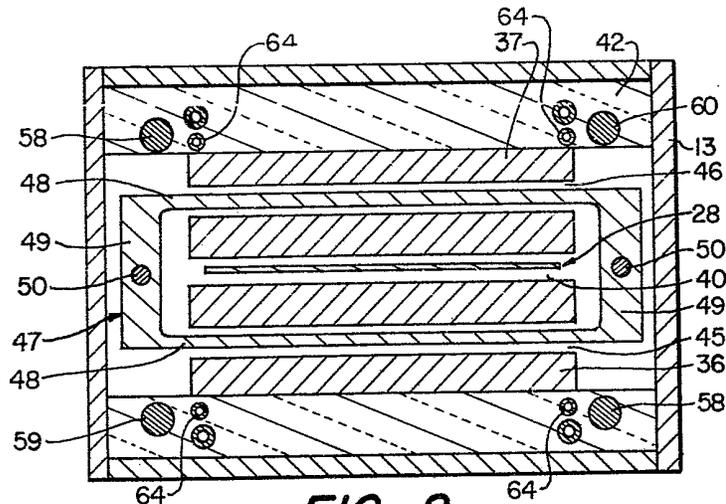


FIG. 2

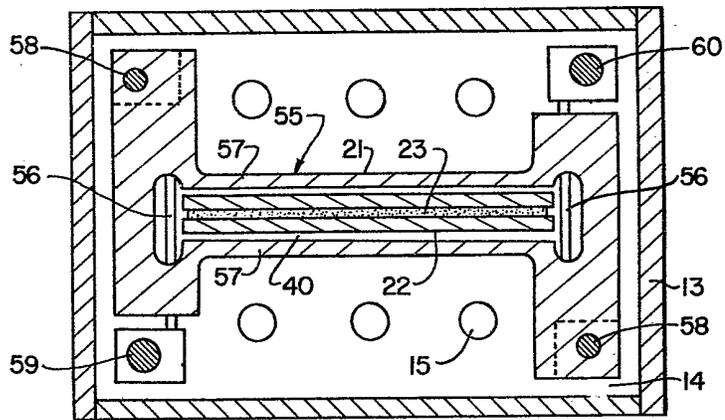


FIG. 3

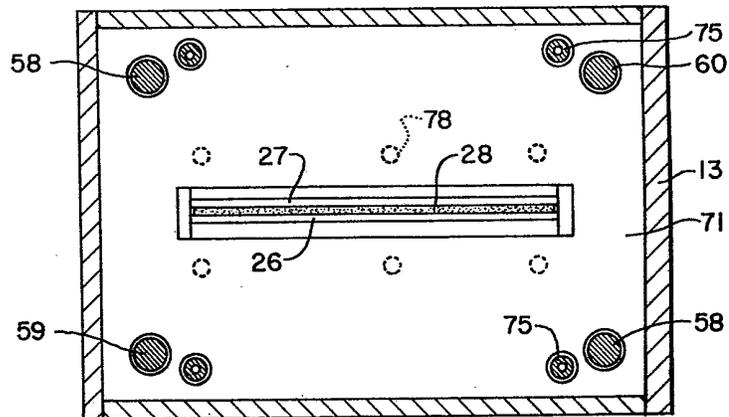
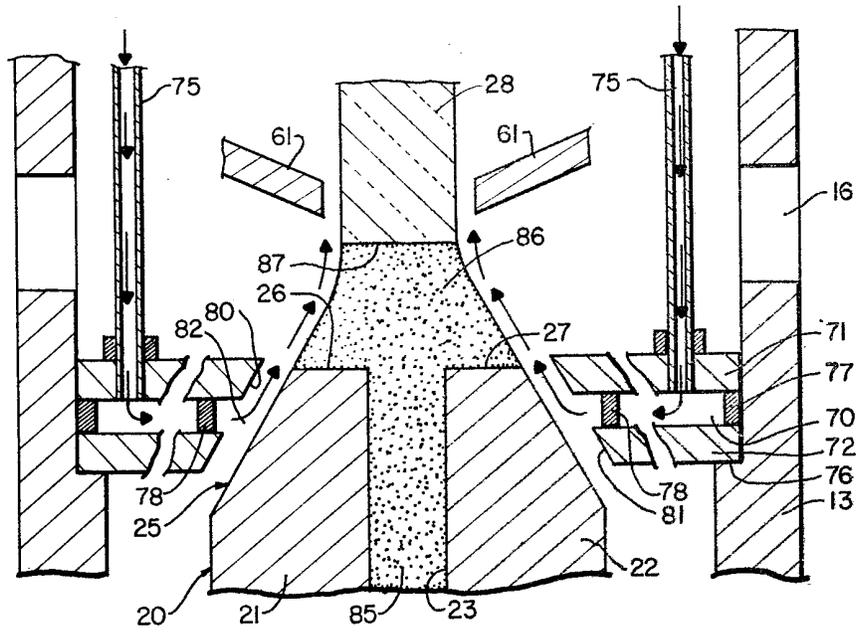
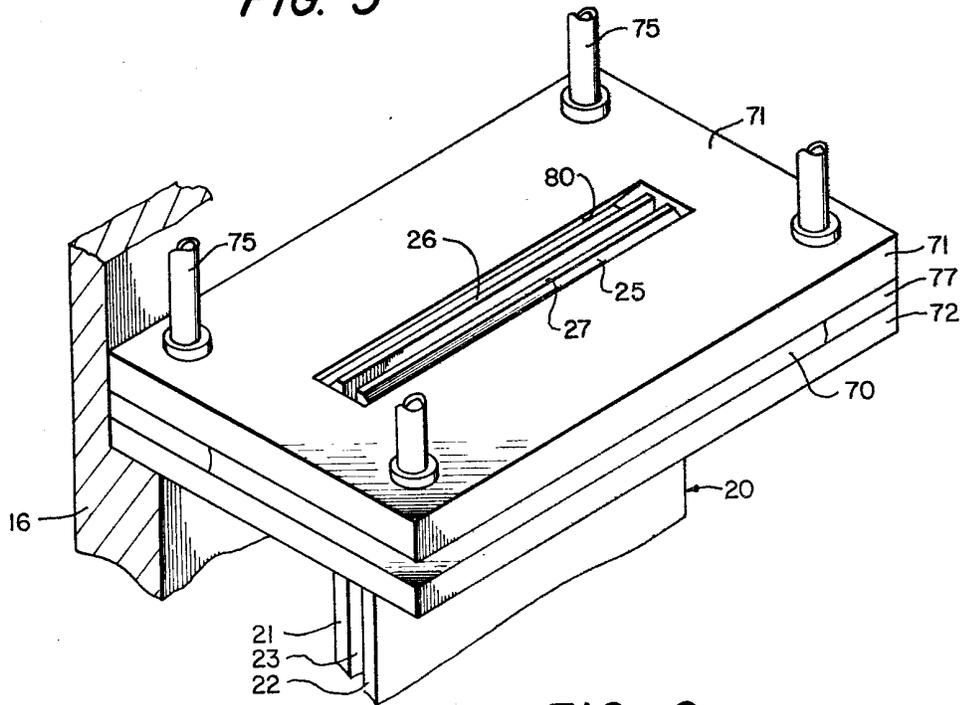


FIG. 4



**FIG. 5**



**FIG. 6**

*[Handwritten signature]*

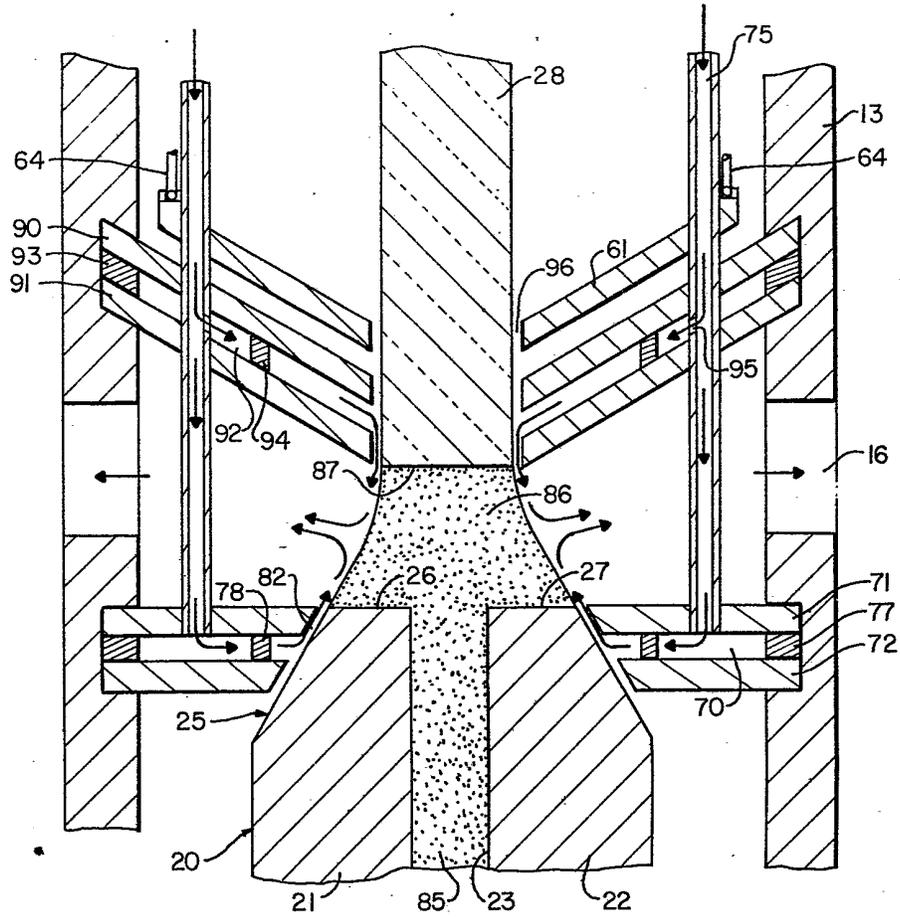


FIG. 7

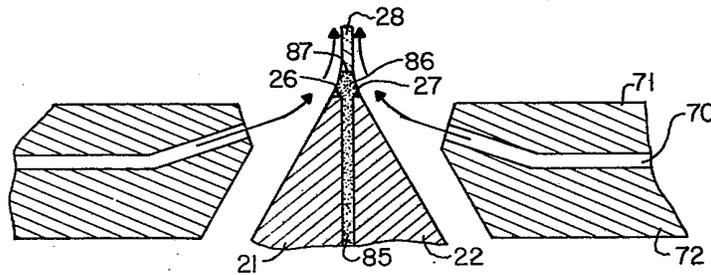


FIG. 8

Pl. V-5

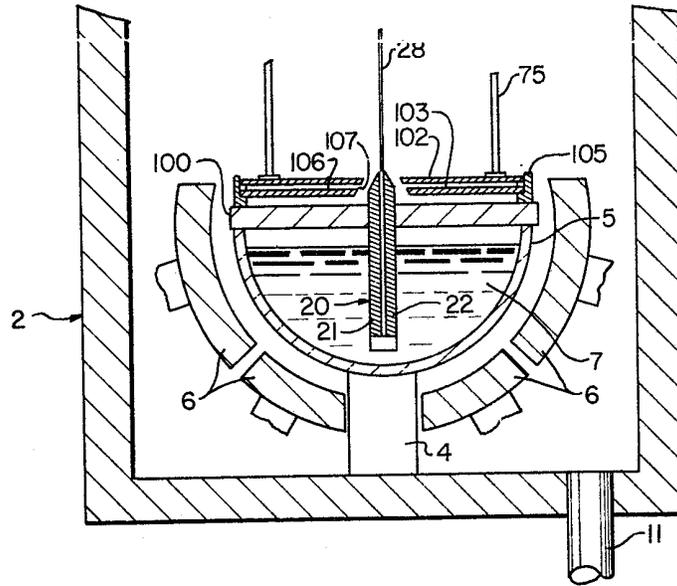


FIG. 9

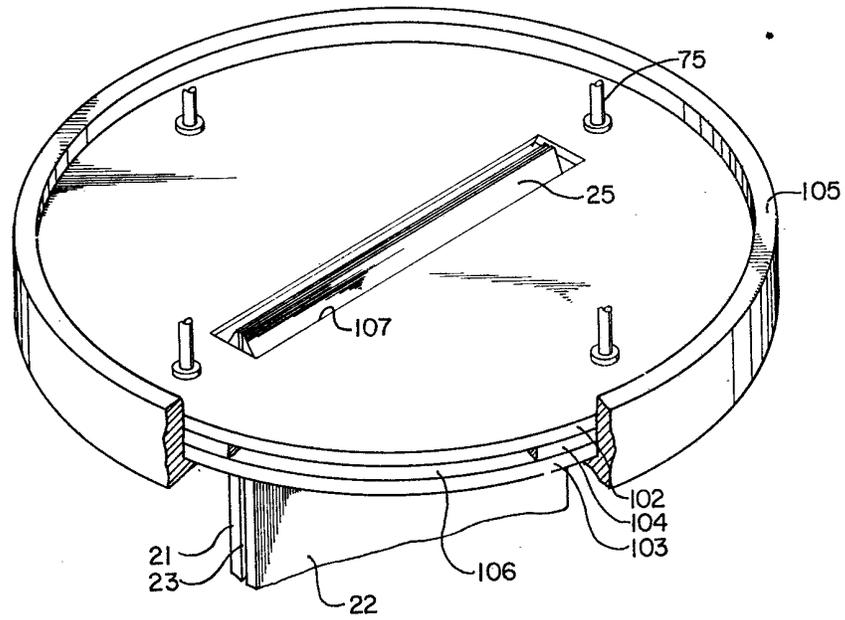


FIG. 10