

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 137**

51 Int. Cl.:
C01B 33/021 (2006.01)
C01B 33/027 (2006.01)
C01B 33/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04029834 .1**
96 Fecha de presentación: **16.12.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1544167**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.06.2005**

54 Título: **Granulado de polisilicio muy puro, exento de poros y que no desprende polvo**

30 Prioridad:
18.12.2003 DE 10359587

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.10.2012

73 Titular/es:
**WACKER CHEMIE AG
HANNS-SEIDEL-PLATZ 4
81737 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:
**Weidhaus, Dieter;
Crössmann, Ivo y
Schreieder, Franz**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 388 137 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Granulado de polisilicio muy puro, exento de poros y que no desprende polvo

El invento se refiere a un granulado de polisilicio muy puro, exento de poros y que no desprende polvo, a su producción y a su utilización.

5 Un granulado de polisilicio es una alternativa con respecto al polisilicio producido según el procedimiento de Siemens. Mientras que el polisilicio resulta en el procedimiento de Siemens en forma de una barra cilíndrica de silicio, que antes de su elaboración ulterior se desmenuza de un modo costoso en cuanto al tiempo y a los gastos para formar el denominado material "Chippoly" y eventualmente se tiene purificar de nuevo, el granulado de polisilicio posee unas propiedades de materiales a granel y se puede emplear directamente como material en bruto p.ej. para la producción de monocristales para las industrias fotovoltaica y electrónica.

10 Un granulado de polisilicio se produce en un reactor de capa turbulenta (fluidizada). Esto se realiza por fluidización de partículas de silicio mediante una corriente gaseosa circulante en una capa turbulenta, siendo calentada ésta a altas temperaturas a través de un dispositivo de calefacción. Por adición de un gas de reacción que contiene silicio, se efectúa una reacción de pirólisis junto a la superficie caliente de las partículas. En tal caso se deposita silicio elemental sobre las partículas de silicio y las partículas individuales crecen en cuanto a su diámetro. Mediante la retirada regular de partículas que han crecido y la adición de partículas más pequeñas de silicio como partículas de nucleación, el procedimiento se puede realizar en un régimen continuo, con todas las ventajas vinculadas con esto. Como gas de educto que contiene silicio se describen compuestos halogenados de silicio (p.ej. clorosilanos o bromosilanos), el monosilano (SiH_4) así como una mezcla de estos gases con hidrógeno. Tales procedimientos de deposición y los dispositivos destinados a ellos se conocen por ejemplo a partir del documento de solicitud de patente internacional WO 96/41036, del documento de patente alemana DE 3638931 C2 (que corresponde al documento de patente de los EE.UU. US 4.786.477) o del documento de solicitud de patente alemana DE 199 48 395 A1.

El granulado de silicio obtenido a partir de los procedimientos de deposición se distingue por una alta pureza, es decir por un bajo contenido de sustancias dopantes (en particular de boro y fósforo), carbono y metales.

25 A partir del documento US 4.883.687 se conoce un granulado de silicio que es definido con ayuda de la distribución de tamaños de granos, de los contenidos de boro, fósforo y carbono, del contenido de polvo en la superficie, de su densidad y de su densidad a granel (= aparente).

En el documento US 4.851.297 se describe un granulado de polisilicio dopado, y en el documento US 5.242.671 se describe un granulado de polisilicio con un contenido reducido de hidrógeno.

30 El documento US 5.077.028 describe un procedimiento, en el que a partir de un clorosilano se deposita un granulado de polisilicio, que se distingue por un bajo contenido de cloro.

El documento de solicitud de patente europea EP 0 896 952 A1 divulga un procedimiento para la producción de un granulado de silicio muy puro por descomposición térmica o por reducción con hidrógeno de un gas de fuente de silicio. En tal caso el gas de fuente de silicio tiene una temperatura situada por debajo de 900°C ; las partículas de silicio en la zona de reacción tienen una temperatura de más que 900°C .

El granulado de polisilicio, producido hoy en día a gran escala, tiene una estructura porosa y, resultando de ella, dos desventajas graves en las propiedades:

- En los poros está encerrado un gas. Este gas se libera al fundir y perturba al tratamiento ulterior del granulado de polisilicio. Se intenta por lo tanto reducir el contenido de gas del granulado de polisilicio. En tal caso sin embargo, tal como se ha descrito en el documento US 5.242.671, se necesita una etapa de trabajo adicional, lo cual aumenta los costos de producción y además da lugar a una contaminación adicional del granulado.
- El granulado de polisilicio no es especialmente resistente a la abrasión. Esto significa que al realizar la manipulación del granulado, p.ej. durante el transporte hasta el usuario, resulta un polvo fino de silicio. Este polvo perturba en múltiples aspectos:

45 Él perturba al realizar el tratamiento ulterior del granulado de polisilicio, puesto que flota al fundir el granulado; él perturba durante el transporte del granulado de polisilicio dentro de la instalación de producción, puesto que causa una formación de recubrimientos junto a conducciones tubulares y se llega a un bloqueo de las griferías; el, a causa de su gran superficie específica, es un potencial material portador de contaminación.

La abrasión conduce ya a pérdidas durante la producción del granulado de polisilicio en la capa turbulenta.

50 De manera desventajosa en el caso de la producción hoy en día usual a base del monosilano como gas de educto que contiene silicio, adicionalmente a la abrasión resulta en el proceso de deposición directamente un polvo como consecuencia de una reacción en fase gaseosa homogénea y una subsiguiente recristalización.

Este polvo finísimo puede ciertamente ser separado parcialmente con respecto del producto, lo cual sin embargo significa asimismo un gasto, una pérdida de material y por consiguiente costos adicionales.

Es una misión del presente invento poner a disposición un granulado de silicio policristalino, que no presente las desventajas del conocido granulado de polisilicio.

5 Es un objeto del presente invento un granulado de silicio policristalino, que está caracterizado porque se compone de unas partículas, que poseen una densidad mayor que 99,9 % de la densidad teórica del material sólido y por consiguiente poseen una proporción de poros menor que 0,1 % así como una aspereza superficial R_a menor que 150 nm.

10 De manera preferida, las partículas poseen una aspereza superficial R_a menor que 100 nm. En comparación con esto, un granulado de polisilicio de acuerdo con el estado de la técnica posee una aspereza superficial R_a de aproximadamente 250 nm.

La determinación de la aspereza superficial se efectúa en tal caso mediante medición con interferometría de luz blanca y correspondiente evaluación de acuerdo con la norma EN ISO 4287.

15 La alta homogeneidad del granulado conforme al invento, que resulta a partir de las características mencionadas, conduce a una alta resistencia a la abrasión del material. Por consiguiente, al efectuar la manipulación (en inglés handling) del material se llega a una menor formación de polvo.

El granulado de silicio policristalino tiene de manera preferida una densidad a granel comprendida entre 1.200 kg/m³ y 1.550 kg/m³, de manera preferida entre 1.350 kg/m³ y 1.550 kg/m³.

20 Las partículas del granulado poseen de manera preferida una estructura con forma esférica y tienen un diámetro de granos de 100-3.000 µm, de manera preferida de 300 a 2.000 µm.

Las partículas del granulado de presentan de manera preferida en más de un 80 % en peso, de manera especialmente preferida en más de 85 % en peso, en el estado "tal como han crecido" (en inglés "as grown"). Las partículas en el estado "tal como han crecido" no muestran hasta llegar a un aumento de 100 veces ninguna señal de una elaboración mecánica, es decir no son visibles ningunas aristas de rotura.

25 De manera preferida, las partículas de los granulados tienen un contenido de sustancias dopantes relacionadas con fósforo menor que 300 ppta, de manera especialmente preferida menor que 150 ppta.

De manera preferida, las partículas tienen un contenido de sustancias dopantes relacionadas con boro menor que 300 ppta, de manera preferida menor que 100 ppta.

30 De manera preferida, las partículas tienen un contenido de carbono menor que 250 ppba, de manera preferida menor que 100 ppba.

De manera preferida, las partículas tienen un contenido total de los metales Fe, Cr, Ni, Cu, Ti, Zn y Na de menos que 50 ppbw, de manera preferida menor que 10 ppbw.

El granulado de polisilicio conforme al invento se puede producir de manera preferida en un reactor de lecho fluido calentado por irradiación, tal como se describe en el documento DE 19948395 A1.

35 De manera preferida, el granulado de silicio policristalino muy puro conforme al invento se produce por deposición de un gas de reacción sobre cristales de nucleación a base de silicio en un lecho fluido. El gas de reacción se compone de manera preferida de una mezcla de hidrógeno y halógenosilanos, de manera especialmente preferida de una mezcla de hidrógeno y triclorosilano. La deposición se efectúa de manera preferida a una temperatura de la capa turbulenta en la zona de reacción de 700°C a 1.200°C. Los cristales de nucleación previamente dispuestos en la capa turbulenta son fluidizados con ayuda de un gas de fluidización exento de silicio, de manera preferida hidrógeno, y son calentados mediante radiación térmica. La energía térmica es introducida mediante radiadores aplanados de calefacción, uniformemente sobre la periferia del lecho fluido. En la zona de reacción, el gas de reacción que contiene silicio, como consecuencia de una reacción de CVD (de deposición química desde la fase de vapor) es depositado como silicio elemental sobre las partículas de silicio. El gas de reacción que no ha reaccionado, el gas de fluidización y los productos gaseosos de reacciones secundarias son eliminados desde el reactor. Por retirada regular de partículas provistas del silicio depositado a partir del lecho fluido y por adición de cristales de nucleación, el procedimiento se puede realizar en un régimen continuo.

La temperatura de la capa turbulenta en la zona de reacción es de manera preferida de 850°C a 1.100°C, de manera especialmente preferida de 900°C a 1.050°C.

50 El gas de reacción es inyectado preferiblemente a través de una o varias toberas dentro de la capa turbulenta.

La presión en el lecho fluido está situada de manera preferida entre 0,1 MPa y 1,1 MPa, de manera especialmente preferida entre 0,15 MPa y 0,7 Mpa, y de manera particularmente preferida entre 0,2 MPa y 0,5 MPa.

La concentración del gas de reacción que contiene silicio es, referida a la cantidad total de gas que pasa a través de la capa turbulenta, de manera preferida de 10 % en moles a 50 % en moles, de manera especialmente preferida de 15 % en moles a 40 % en moles.

5 La concentración del gas de reacción que contiene silicio en la tobera para el gas de reacción es, referida a la cantidad total de gas que pasa a través de las toberas para el gas de reacción, de manera preferida de 20 % en moles a 50 % en moles.

El período de tiempo promediado de permanencia del gas de reacción en la capa turbulenta es de manera preferida de de 100 ms (milisegundos) a 2 s (segundos), de manera preferida desde más que 150 ms hasta 1,5 s, de manera especialmente preferida desde más que 200 ms a 1,5 s.

10 La capa turbulenta es hecha funcionar de manera preferida como una capa turbulenta que forma burbujas. Una modalidad de funcionamiento por golpes (en inglés "slugging mode" = modalidad perezosa) en la cual se llega al crecimiento de burbujas en la capa turbulenta hasta llegar al diámetro de la capa turbulenta, las cuales empujan luego hacia arriba al material de capa turbulenta entonces comprimido como émbolos de material sólido, hasta que las burbujas se aplasten, se evita preferiblemente mediante medidas técnicas tales como p.ej. la elección de una relación lo más pequeña que sea posible de la altura del lecho al diámetro del lecho (lecho aplanado) o mediante la disposición de unos elementos mecánicos rompedores de burbujas en la capa turbulenta.

15 En el caso de la producción del granulado de polisilicio conforme al invento aparece solamente una pequeña formación de polvo. Ésta, así como la menor abrasión, conducen a unos rendimientos aumentados, puesto que apenas se descarga polvo fino desde la capa turbulenta, lo que en el caso de los procedimientos conocidos conduce siempre a una pérdida de material. También los otros problemas ya mencionados, que van acompañados de una formación de polvo, no aparecen con el granulado conforme al invento. A causa de la pobreza de poros del granulado se puede prescindir de una "etapa de desgasificación" tal como se describe p.ej. en el documento US 5.242.671. Esto es válido en particular en el caso de la utilización del triclorosilano como gas de educto, así como en el caso de una dilución con hidrógeno y de una realización del proceso tal como se ha descrito como preferida (presión, temperatura, ningún golpe).

20 En el caso de la producción de un granulado, la porción fina del producto puede ser separada por tamizado con respecto del producto y devuelta al reactor. En este caso, dependiendo del corte de separación, la proporción de partículas con aristas de rotura en el granulado conforme al invento se puede reducir a valores muy pequeños (valores < 5, de manera preferida < 1 %), de manera tal que las partículas de uno de tales granulosos se presentan sin aristas de rotura en más de un 95 % en peso, de manera especialmente preferida en más de un 99 % en peso. En el caso de la utilización del granulado de polisilicio p.ej. para el moldeo por colada de lingotes multicristalinos, para el estirado de láminas o para el estirado de monocristales muestra ventajas el material conforme al invento. No aparecen ya perturbaciones del proceso, tales como malas velocidades de fusión, flotación de polvo, bloqueo de las griferías de aportación por un polvo fino. Se evitan problemas tales como la desgasificación al fundir el material, que conducen al borboteo y a la salpicadura junto a la superficie de la masa fundida.

35 El granulado conforme al invento hace posible por consiguiente una elaboración ulterior sin perturbaciones p.ej. para dar productos para la tecnología fotovoltaica o electrónica. En particular, él es apropiado para la producción sin perturbaciones

- de lingotes multicristalinos de silicio, p.ej. mediante moldeo por colada de lingotes;
- 40 - de láminas multicristalinas de silicio, p.ej. mediante moldeo por colada de láminas (p.ej. el procedimiento Silicon-Film® o "RFG") o mediante estiramiento de láminas (p.ej. el procedimiento "EFG");
- de cristales monocristalinos p.ej. de acuerdo con el procedimiento CZ o FZ para las industrias fotovoltaica y electrónica.

El invento se refiere por consiguiente también a la utilización del granulado conforme al invento para las finalidades mencionadas.

45 La Fig. 1 muestra la fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido en un aumento de 2.000 veces de una imagen pulida corroída en la superficie (80 segundos con una mezcla de HF y HNO₃ 1:11) de un granulado de polisilicio conforme al invento producido en el Ejemplo 1.

50 La Fig. 2 muestra la fotografía tomada con un microscopio electrónico de barrido en un aumento de 2.000 veces de una imagen pulida de un granulado de polisilicio, después de una corrosión de la superficie (80 segundos con una mezcla de HF y HNO₃ 1:11), producido en un procedimiento que se basa en el silano (SiH₄) obtenible comercialmente de la entidad MEMC Pasadena Inc. bajo la denominación "deshidrogenada".

55 La alta homogeneidad de las partículas del granulado conforme al invento se muestra en la comparación de las fotografías tomadas con un microscopio electrónico de barrido (REM) de un granulado conforme al invento (procedente del Ej. 1) y de un granulado de acuerdo con el estado de la técnica. Al observar las imágenes pulidas previamente corroídas, es reconocible manifiestamente la diferente estructura.

El siguiente Ejemplo sirve para la explicación ulterior del invento.

Ejemplo 1:

La estructura del reactor corresponde en lo esencial a la estructura del reactor que se divulga en el documento DE 19948395 A1. Acerca de la estructura del reactor se remite por lo tanto a este documento, en particular a los Ejemplos.

5 En un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 204 mm y una altura de 2.000 mm, se dispuso previamente un granulado de silicio con una distribución de tamaños de granos de 150 μm a 1.000 μm . Esta carga a granel fue fluidizada con hidrógeno mediante unas toberas que se encontraban en el fondo del reactor, y fue calentada a través de un calefactor por radiación, que rodea cilíndricamente al tubo de cuarzo. A través de una tobera central para el gas de reacción, que termina a 200 mm por encima del sitio de inyección del gas por el fondo, se inyecta en la capa turbulenta una mezcla gaseosa de reacción que se compone de hidrógeno y triclorosilano. El hidrógeno y el triclorosilano se utilizan en la pureza que es usual para la industria de los semiconductores.

Se ajustaron las siguientes condiciones estacionarias de proceso:

Peso del lecho 27 kg que corresponde a una altura de la capa turbulenta de aproximadamente 0,55 m por encima del sitio de inyección del gas de reacción:

15 Temperatura de la capa turbulenta: 950°C;

Presión del proceso: 0,18 MPa;

20 Gas inerte a través de las toberas del fondo: 13,7 m³/h (en condiciones normales de presión y temperatura) de hidrógeno; gas de reacción a través de la tobera central para el gas de reacción: 27,5 kg/h de triclorosilano y 7 m³/h (en condiciones normales de presión y temperatura) de hidrógeno. A partir de esto resulta una concentración de triclorosilano de 39 % en moles en la tobera para el gas de reacción y de 19 % en moles promediada a través de la corriente gaseosa total.

25 El reactor se hizo funcionar estacionariamente con una potencia de irradiación de 27 kW a la temperatura indicada de la capa turbulenta, siendo mantenido aproximadamente constante el peso del lecho por retirada cíclica de granulado desde la capa turbulenta. Por adición cíclica de finos cristales de nucleación de silicio con una distribución de tamaños de granos de 150 μm a 500 μm , se estabilizó la distribución de los granos dentro de la capa turbulenta. Durante todo el período de tiempo de deposición, la capa turbulenta se hizo funcionar como capa turbulenta formadora de burbujas sin señales de golpes.

En total, en este ensayo se depositaron en 384 horas 420 kg de silicio, lo que correspondía a una velocidad media de deposición de 1.094 g/h.

30 Unas muestras de material procedentes de este ensayo se investigaron en cuanto a la densidad, a la aspereza superficial así como a las concentraciones de materiales ajenos.

Las sustancias dopantes se determinaron de acuerdo con la norma ASTM F1389-00 en muestras monocristalinas.

El carbono se determinó de acuerdo con la norma ASTM F1391-93(2000) en muestras monocristalinas.

35 Los metales usualmente especificados (Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, Na) se determinaron de una manera análoga a la norma ASTM F1724-01 con un ICP-MS (espectro de masas con plasma acoplado inductivamente).

40 La densidad del material sólido se midió de acuerdo con el método de flotación térmica para la determinación de densidades (procedimiento en suspensión); el cálculo se efectuó de acuerdo con A. Kozdon, H. Wagenbreth, D. Hoburg: Density difference measurements on silicon single-crystals by the temperature-of-flotation method [Mediciones de diferencias de densidades en cristales monocristalinos de silicio por el método de la temperatura de flotación]. Informe de la PTB PTB-W-43, Braunschweig, 1990.

La determinación de la aspereza superficial se efectúa mediante una medición con interferometría de luz blanca y una correspondiente evaluación de acuerdo con la norma EN ISO 4287.

ES 2 388 137 T3

Las partículas del granulado tenían las siguientes propiedades:

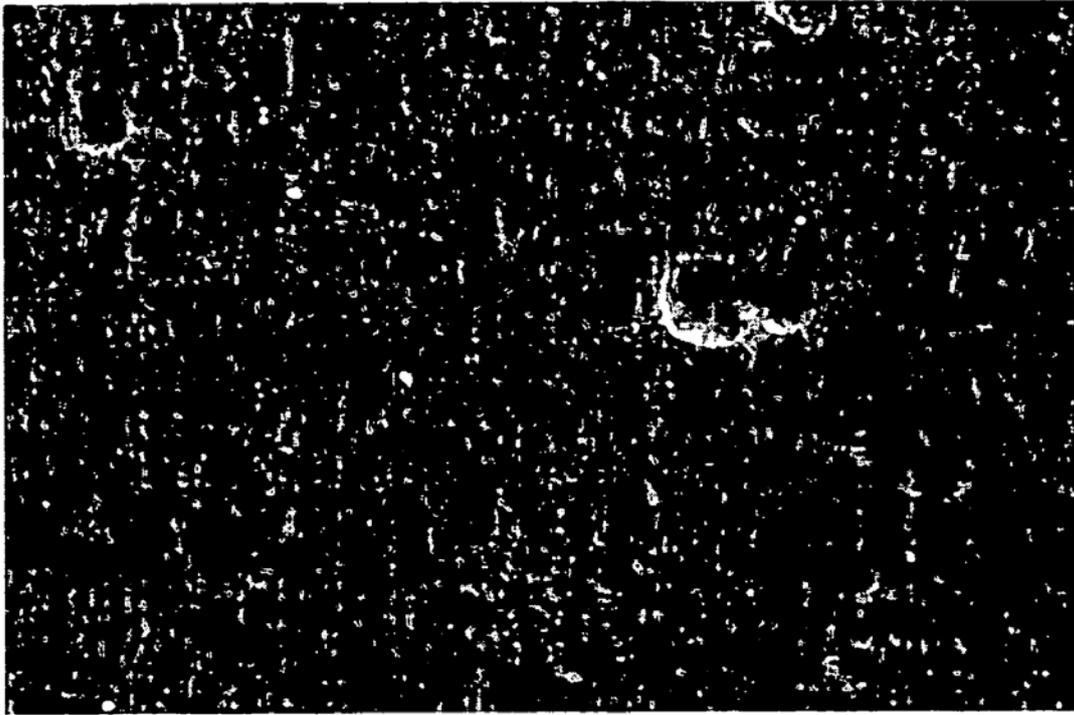
Densidad:	$\rho = 2.328,4 \text{ kg/m}^3 \pm 2,0 \text{ kg/m}^3$
Aspereza superficial:	$R_a = 87,8 \text{ nm} \pm 34,4 \text{ nm}$
Concentración de metales:	$10,4 \text{ ng/g} \pm 1,0 \text{ ng/g}$ (ng/g = ppbw)
Concentración de sustancias dopantes	$207 \text{ ppta de B} \pm 15 \text{ ppta de B}$ $220 \text{ ppta de P} \pm 34 \text{ ppta de P}$
Concentración de carbono	$87 \text{ ppba de C} \pm 9 \text{ ppba de C}$

La Fig. 1 muestra una imagen pulida corroída superficialmente del material.

REIVINDICACIONES

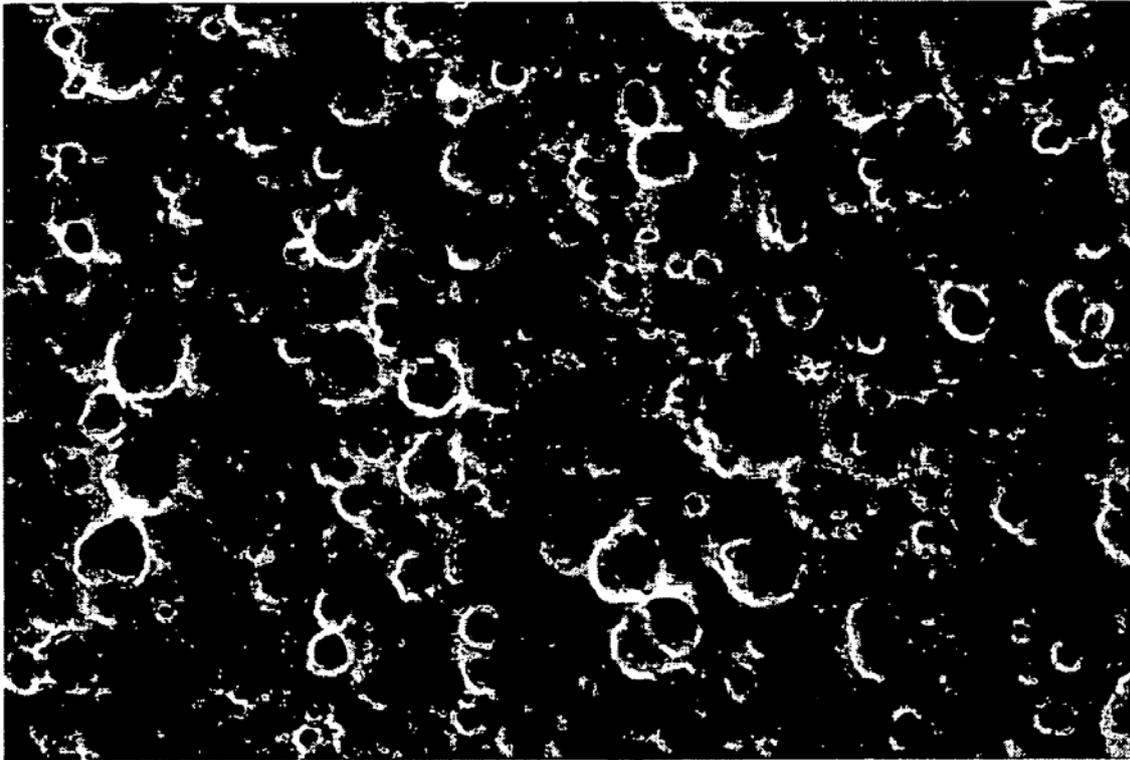
1. Granulado de silicio policristalino, que está **caracterizado porque** se compone de unas partículas que poseen una densidad mayor que 99,9 % de la densidad teórica del material sólido y por consiguiente poseen una proporción de poros menor que 0,1 % así como una aspereza superficial R_a menor que 150 nm.
- 5 2. Granulado de silicio policristalino de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las partículas poseen una aspereza superficial R_a menor que 100 nm.
3. Granulado de silicio policristalino de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el granulado posee una densidad a granel comprendida entre 1.300 kg/m^3 y 1.550 kg/m^3 .
- 10 4. Granulado de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizado porque** las partículas poseen una estructura con forma esférica y tienen un diámetro medio de granos de $100\text{-}3.000 \mu\text{m}$, de manera preferida de 300 a $2.000 \mu\text{m}$.
5. Granulado de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado porque** las partículas se presentan en mas de un 80 % en peso, de manera preferida en más de un 85 % en peso, en el estado "tal como han crecido", es decir sin señales visibles de elaboración mecánica, tales como p.ej. aristas de rotura.
- 15 6. Granulado de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizado porque** las partículas tienen un tamaño de partículas comprendido entre $100 \mu\text{m}$ y $3.000 \mu\text{m}$, de manera preferida entre $300 \mu\text{m}$ y $2.000 \mu\text{m}$, tienen un contenido de sustancias dopantes relacionadas con fósforo menor que 300 ppta, de manera preferida menor que 150 ppta, tienen un contenido de sustancias dopantes relacionadas con boro menor que 300 ppta, de manera preferida menor que 100 ppta, y tienen un contenido de carbono menor que 250 ppba, de manera preferida menor que 100 ppba.
- 20 7. Procedimiento para la producción de un granulado de silicio policristalino de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado porque** se disponen previamente cristales de nucleación a base de silicio en una capa turbulenta que forma burbujas, siendo fluidizada la capa turbulenta mediante un gas de fluidización exento de silicio, y siendo calentada la capa turbulenta mediante irradiación térmica a una temperatura de reacción comprendida entre 700 y 1.200°C y se inyecta un gas de reacción que contiene silicio mediante unas toberas dentro de la capa turbulenta caliente por encima del sitio de aportación del gas inerte, de manera tal que allí se deposita silicio sobre los cristales de nucleación, siendo desde 100 ms hasta 2 s el período de tiempo promediado de permanencia del gas de reacción en la capa turbulenta.
- 25

Fig. 1



10 μ m

Fig: 2



10 μ m