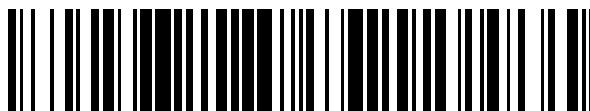


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 366**

51 Int. Cl.:  
**C01B 33/035** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09150271 .6**  
96 Fecha de presentación: **09.01.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2078695**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.07.2009**

54 Título: **Procedimiento para la deposición de un silicio policristalino**

30 Prioridad:  
**14.01.2008 DE 102008000052**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.10.2012**

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

72 Inventor/es:  
**Hesse, Karl y  
Schreieder, Franz**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 388 366 T3

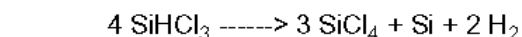
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

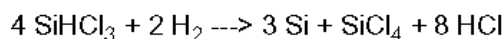
Procedimiento para la deposición de un silicio policristalino

5 El presente invento se refiere a un procedimiento para la deposición de un silicio policristalino.

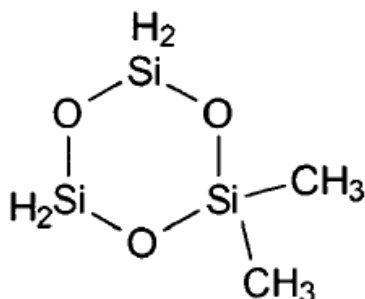
Si se produce un silicio policristalino por deposición química en fase gaseosa de silanos clorados, tales como p.ej. triclorosilano o diclorosilano, descomponiendo los gases en presencia de unas superficies incandescentes de silicio, tales como p.ej. barras (en el procedimiento de Siemens) o partículas de granulados (en el procedimiento en capa turbulenta (fluidizada)), entonces en la reacción primaria se deposita silicio sobre las superficies calientes y, como producto secundario, se forma tetraclorosilano. La deposición de un silicio policristalino a partir de triclorosilano se basa en procesos térmicos en equilibrio con clorosilanos. Así, por ejemplo, en el caso de la deposición de triclorosilano, según sean las condiciones de reacción, tienen lugar las reacciones principales:



ó



20 En los compuestos clorosilanos condensables como un líquido a partir del gas de salida (= "material condensado del gas de salida") de los reactores de deposición de Si, junto a diclorosilano, triclorosilano y tetracloruro de silicio, según sean las condiciones de la deposición, se encuentra de 0,001 - 3 % en peso de unos clorosilanos que hierven a altas temperaturas, que en lo sucesivo son designados también como compuestos que hierven a altas temperaturas, y que se forman en reacciones secundarias. Los clorosilanos que hierven a altas temperaturas son unos compuestos que se componen de silicio, cloro, eventualmente hidrógeno, oxígeno y carbono, y que tienen unos puntos de ebullición más altos que el del tetraclorosilano (57°C/a 1.013 hPa). De manera preferida, se trata de disilanos de la fórmula  $\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}\text{Si}_2$  ( $n = 0 - 6$ ), oligo (cloro) silanos de la fórmula  $\text{H}_{2n-m}\text{Cl}_m\text{Si}_n$  ( $n = 2$  hasta  $\infty$ , de manera preferida 2 hasta 4 y  $m = 0$  hasta  $2n$ ), disiloxanos de la fórmula  $\text{H}_n\text{Cl}_{6-n}\text{Si}_2\text{O}$  ( $n = 0 - 4$ ), siloxanos de la fórmula  $\text{H}_3\text{Si}[\text{O}-\text{SiR}_2]_n-\text{O}-\text{SiH}_3$  ( $n = 1$  hasta 4, de manera preferida 1 ó 2; los **R** son, independientemente entre sí, H, Cl ó  $\text{CH}_2$ ) y oligosiloxanos cíclicos de la fórmula



así como sus derivados metílicos..

35 En una composición típica, estos clorosilanos que hierven a altas temperaturas se componen de aproximadamente 50 % en peso de  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , de > 34 % en peso de  $\text{Si}_2\text{HCl}_5$ , de 10 % en peso de  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  (2 isómeros), de 5 % en peso de  $\text{Si}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$  (2 isómeros) y de < 1 % en peso de componentes clorosilanos que hierven a unas temperaturas todavía más altas.

40 Para el tratamiento de los gases de salida procedentes de la deposición de un polisilicio se conocen diversos procedimientos: El documento de patente alemana DE 2918066 describe un procedimiento, en el que todos los clorosilanos que resultan en el material condensado de la deposición de un polisilicio son aportados otra vez al gas de eductos de la deposición. Una grave desventaja de este procedimiento reside en la tan sólo extremadamente pequeña tasa de deposición de silicio, que es provocada por la alta concentración del tetraclorosilano, que se establece en el equilibrio, en el gas de eductos, la cual hace que el proceso de deposición sea antieconómico (compárese la cita de W.C. O'Mara, R.B. Herring, L.P. Hunt, Handbook of Semiconductor Silicon Technology [Manual de la tecnología de silicio para semiconductores], ISBN 0-8155-1237-6, p. 77, 1990).

50 En el denominado procedimiento de Siemens utilizado comercialmente para la producción de un silicio policristalino en forma de barras mediante una deposición de triclorosilano, es por lo tanto usual aportar a partir del gas de salida solamente unos clorosilanos que tienen un punto de ebullición más bajo que el punto de ebullición del triclorosilano, en común con el triclorosilano que no ha reaccionado, otra vez al reactor de deposición de Siemens para la producción de un silicio policristalino. El tetraclorosilano resultante se elimina en este caso por destilación desde la

corriente del gas de salida, y o bien se convierte en triclorosilano (Motorola, documento de patente de los EE.UU. US 3.933.985) o se utiliza como material de partida para otros productos químicos, tales como p.ej. un ácido silícico pirógeno o silicato de tetraetilo (compárese la obra Handbook of Semiconductor Silicon Technology, ISBN 0-8155-1237-6, página 72, 1990). Los compuestos que hierven a altas temperaturas, asimismo resultantes o bien son evacuados (véase p.ej. el documento US 4.252.780) o se transforman en monómeros. Esto se realiza o bien por conversión química en común con tetraclorosilano e hidrógeno o por craqueo con HCl (Osaka Titanium, documento de patente japonesa JP Hei 1-188414; Tokuyama, documento JP H09-263405; Union Carbide, documento US 4.340.574; Hemlock, documento de solicitud de patente internacional WO 02/100776 A1).

Además, se conoce el recurso de aislar un hexaclorodisilano ( $H_2Si_2Cl_6$ ) muy puro a partir de los gases de salida procedentes de la deposición de un silicio policristalino (documento WO 2002012122). El aislamiento de esta fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas como producto de partida para usos especiales en epitaxia o para la producción de polímeros de silicio es, no obstante, muy costosa.

Todos los procedimientos de este tipo para el tratamiento de compuestos que hierven a altas temperaturas están vinculados con pérdidas de rendimiento, en particular de cloro y silicio, con una carga para el medio ambiente mediante productos de hidrólisis, o con instalaciones y procesos costosas/os. Además, en el caso de los descritos procedimientos de reciclamiento para dar monómeros, se pierde la pureza para semiconductores de los compuestos, que se presenta en el material condensado. Ésta se tiene que restablecer por medio de costosas etapas de purificación, de manera preferida por destilación, antes de que los productos se puedan emplear otra vez en el procedimiento de deposición.

Una posibilidad para el aprovechamiento rentable de los compuestos que hierven a altas temperaturas se describe en el documento DE 102006009953. Éstos se utilizan para la preparación de un ácido silícico pirógeno. En este caso, la desventaja reside en que junto a la producción de un polisilicio también se tiene que llevar a cabo la producción de un ácido silícico pirógeno, lo que significa un acoplamiento no siempre deseable de estos diferentes productos.

Es una misión del invento poner a disposición un procedimiento barato, que haga posible el reciclamiento de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedentes de la deposición de un silicio policristalino.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento, en el que se produce un silicio policristalino introduciendo un gas de reacción que contiene hidrógeno y un gas que contiene silicio en un recinto de reacción, y descomponiendo térmicamente el gas que contiene silicio en presencia de silicio calentado, y depositándolo sobre el silicio, resultando un gas de salida, y separando este gas de salida en una primera fracción de gases de salida, que comprende triclorosilano y unos clorosilanos que hierven a temperaturas más bajas que el triclorosilano, y en una segunda fracción de gases de salida, que comprende unos componentes que hierven a temperaturas más altas que el triclorosilano, y aportando la primera fracción del gas de salida al gas de reacción de una deposición de silicio policristalino, y separando la segunda fracción del gas de salida en tetraclorosilano y en una fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que se compone de compuestos que hierven a altas temperaturas y eventualmente de tetraclorosilano, caracterizado porque la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas se aporta al gas de reacción de una deposición de silicio y el gas de reacción se calienta a una temperatura, que asegura que la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas se presente en estado gaseoso al entrar en el recinto de reacción del reactor de deposición.

Sorprendentemente, se puso de manifiesto que los componentes que hierven a altas temperaturas reaccionan eficientemente en unos reactores de deposición y no se suman a las concentraciones en el gas de salida de compuestos que hierven a altas temperaturas, que son típicas para los respectivos reactores de deposición y para sus procesos de deposición.

El procedimiento conforme al invento hace posible un reciclamiento directo a la deposición de un polisilicio de los compuestos que hierven a altas temperaturas procedentes de la deposición de un polisilicio. En este caso, los compuestos que hierven a altas temperaturas son transformados valiosamente en silicio o clorosilanos monómeros. Se hace posible, por consiguiente, por primera vez, llevar a cabo de un modo rentable y favorable para el medio ambiente también unos procedimientos de deposición para un silicio policristalino, en los que resultan grandes cantidades de compuestos que hierven a altas temperaturas en el gas de salida.

Se disminuyen, además de ello, las pérdidas de silicio y cloro al realizar la producción de un silicio policristalino. Además, se evitan unas etapas de separación y purificación al realizar el tratamiento del gas de salida procedente de la deposición de un polisilicio. Se evita una transformación química por separado, que es necesaria de acuerdo con el estado de la técnica (tal como una dismutación, un craqueo o una hidrogenación) o la evacuación costosa de los componentes de este gas de salida.

En una variante preferida del procedimiento, la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, ya antes de su aportación al gas de reacción, es calentada a una temperatura, a la que esta fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas se presenta en estado gaseoso.

En el caso del recinto de reacción se trata o bien del recinto de reacción de un reactor de Siemens o del recinto de reacción de un reactor de capa turbulenta. Unos correspondientes procedimientos de deposición sin ninguna devolución conforme al invento de los gases de salida, son conocidos, por ejemplo, a partir de los documentos US 3933985 o WO 02/100776 A1.

De manera preferida, las barras de silicio en un reactor de Siemens, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, tienen una temperatura de 900 a 1.413°C, de manera especialmente preferida de 1.100 a 1.413°C.

De manera preferida, las partículas de granulados en un reactor de lecho fluidizado, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, tienen una temperatura de 800 a 1.400°C, de manera especialmente preferida de 950 a 1.050°C.

De manera preferida, el gas de reacción que contiene compuestos que hierven a altas temperaturas, es calentado en el procedimiento conforme al invento a una temperatura de 300 a 590°C a una presión de 1 a 8 bares absolutos, siendo esencial para el invento el hecho de que se garantice una evaporación completa de los componentes que hierven a altas temperaturas.

La fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas contiene por motivos prácticos de manera preferida tetraclorosilano en una cantidad que asegure la capacidad para fluir de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que sin ningún contenido de tetraclorosilano es difícilmente transportable a causa de la alta viscosidad. De manera preferida, el contenido de tetraclorosilano se sitúa en este caso por debajo de 50 % en peso. Con un correspondiente gasto técnico se podría sin embargo utilizar también una fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que se compone en un 100 % de compuestos que hierven a altas temperaturas.

En el caso de que se presente una proporción de > 5 % en peso de componentes que hierven de modo extremadamente difícil (compuestos con unos puntos de ebullición situados por encima de 300°C) en la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, se prefiere eliminar estos componentes de manera preferida por destilación a partir de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas. Esto se puede realizar, por ejemplo, a través de un sitio de retirada por la parte inferior (sumidero) en la columna de destilación, sacándose la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas que se debe de emplear en el procedimiento conforme al invento en un sitio de retirada lateral de la columna de destilación.

La composición de clorosilanos en el gas de reacción que contiene compuestos que hierven a altas temperaturas, es de manera preferida como sigue: 0 - 10 % en peso de diclorosilano, 90 - 99,9 % en peso de triclorosilano, 0 - 5 % en peso de tetraclorosilano y 0,01 - 5 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas.

La composición de clorosilanos en el gas de reacción que contiene compuestos que hierven a altas temperaturas, es de manera especialmente preferida como sigue: 0 - 10 % en peso de diclorosilano, 90 - 99,9 % en peso de triclorosilano, 0 - 0,5 % en peso de tetraclorosilano y 0,01 - 0,5 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas. Los componentes principales de los compuestos que hierven a altas temperaturas (es decir en la suma más que 90 % en peso de los compuestos que hierven a altas temperaturas) son en ambos casos  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{HSi}_2\text{Cl}_5$  y  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{Cl}_4$ .

El invento se refiere también a la utilización de un gas de reacción, que se compone de hidrógeno y de una de las composiciones de clorosilanos que antes se han mencionado, para la producción de un silicio policristalino en un reactor de Siemens o en un reactor de capa turbulenta.

El tetraclorosilano separado de la fracción que hierve a temperaturas más altas que el triclorosilano, se puede aportar p.ej. a una conversión a altas temperaturas, tal como se conoce a partir del documento US 3.933.985.

De manera preferida, los gases de salida de varias instalaciones de deposición son reunidos entre sí, y, después de haberlos separado, la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas es aportada al gas de reacción para uno o varios reactores de Siemens o para uno o varios reactores de lecho fluidizado.

De manera especialmente preferida, la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente de los gases de salida que resultan en el caso de la deposición por medio del procedimiento de Siemens, es aportada al gas de reacción de una deposición de polisilicio en capa turbulenta basada en triclorosilano.

En el caso de las investigaciones, que condujeron al presente invento, se puso de manifiesto, sorprendentemente, que en el caso de la devolución de las cantidades de compuestos que hierven a altas temperaturas, que resultan en el caso de la deposición en el proceso de Siemens, a los mismos reactores de deposición, se ajusta una concentración en equilibrio sólo insignificadamente más alta de los compuestos que hierven a altas temperaturas en el gas de salida de estos reactores de deposición, sin que se influya negativamente sobre el resultado de la deposición, es decir la calidad y el rendimiento de producción de las barras de polisilicio. Así, por ejemplo, en un

reactor convencional de Siemens se llega a un aumento de la concentración de los compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado del gas de salida de desde 0,35 % en peso hasta 0,37 % en peso.

5 En el caso de la adición de esta fracción del gas de salida al gas de reacción de una deposición sobre granulos de silicio, basada en triclorosilano, en la capa turbulenta, se puso de manifiesto que al gas de reacción se le pueden añadir compuestos que hierven a altas temperaturas hasta en un 3 % en peso a partir del material condensado del gas de salida de la deposición en el proceso de Siemens, sin que sea observable una concentración medible de compuestos que hierven a altas temperaturas (> 0,01 % en peso) en el gas de salida de la capa turbulenta, y sin que se empeore el resultado de la deposición. De manera preferida, al gas de reacción se le aporta por lo tanto hasta 10 5 % en peso, de manera preferida de 0,01 a 3 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas.

Después de que, en el caso de la deposición sobre granulos de silicio basada en triclorosilano en la capa turbulenta, en las usuales condiciones de deposición, no se mide prácticamente ningún compuesto que hierva a altas temperaturas en el material condensado, una combinación de procesos, en cuyo caso la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas de los gases de salida, que resulta en el caso de la producción de un silicio policristalino mediante una deposición de Siemens, es añadida y mezclada con el gas de reacción de una deposición en capa turbulenta para la producción de un silicio policristalino, hace posible un aprovechamiento total de los compuestos que hierven a altas temperaturas procedentes de la deposición de Siemens en un procedimiento. Por lo tanto, conforme al invento, se prefiere especialmente esta variante del procedimiento.

Las condiciones del procedimiento, a las que se llevan a cabo los procesos de deposición, corresponden a los parámetros usuales en estos procesos de deposición.

El procedimiento conforme al invento hace posible, por consiguiente, también un aprovechamiento de unos reactores de deposición sobre barras, cuyo comportamiento de deposición había sido optimizado p.ej. mediante unas piezas constructivas internas enfriadas que influyen sobre la circulación, que sin embargo hasta ahora no se habían podido aprovechar de manera rentable, puesto que ellas tenían desventajosamente una producción resultante suplementaria de compuestos que hierven a altas temperaturas en el gas de salida. Las fracciones de compuestos que hierven a altas temperaturas de los gases de salida de estos reactores se pueden evacuar mediante una adición al gas de reacción en unos reactores, que tienen una pequeña producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas.

El invento se refiere por consiguiente también a un procedimiento, que está caracterizado porque el material condensado de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente de una deposición con una alta producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas, es aportado al gas de reacción de una deposición con una baja producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente una variante del procedimiento conforme al invento, en la que la devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente de un reactor de Siemens para la producción de barras de polisilicio, se efectúa en el mismo reactor (véase también el Ejemplo 1). En una tal variante del procedimiento, se añade al gas de reacción de manera preferida de 0,01 a 0,5 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas, el gas de reacción es calentado a 300 hasta 590°C, y la deposición se efectúa a una temperatura de las barras de silicio de 1.100 a 1.413°C.

Los signos de referencia significan:

- 1: Reactor para la deposición de barras de silicio
- 2: Destilación del material condensado de clorosilanos procedente del gas de salida del reactor
- 3: Destilación de la mezcla de compuestos que hierven a altas temperaturas y de tetraclorosilano procedente de la destilación 2
- 4: Alimentación de triclorosilano para el reactor de deposición
- 5: Alimentación de hidrógeno para el reactor de deposición
- 6: Material condensado del gas de salida del reactor de deposición
- 7: "Fracción de compuestos que hierven a bajas temperaturas" procedente de la destilación 2, que se compone de triclorosilano y de componentes clorosilanos que hierven a más bajas temperaturas, tales como diclorosilano y monoclorosilano
- 8: Opcional fracción de retirada lateral a partir de la destilación 2, que se compone de tetraclorosilano
- 9: "Fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas" procedente de la destilación 2, que se compone de tetraclorosilano y de componentes clorosilanos que hierven a más altas temperaturas ("compuestos que hierven a altas temperaturas")
- 10: Opcional descarga de componentes clorosilanos que hierven a altas temperaturas con un punto de ebullición mayor que 300°C
- 11: "Fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas" para la devolución a la deposición, que se compone de una proporción opcional de tetraclorosilano y de componentes clorosilanos que hierven a más altas temperaturas

12: Gas de reacción para el reactor de deposición con los componentes clorosilanos evaporados totalmente, inclusive "compuestos que hierven a altas temperaturas"

13: Tetraclorosilano procedente de la destilación 3 con una proporción opcional procedente de la destilación

5 2. El producto o bien se descarga desde el conjunto de sustancias o, después de su conversión en triclorosilano, se puede aportar otra vez a la deposición.

La Fig. 2 muestra esquemáticamente una variante del procedimiento conforme al invento, en la que la devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas procedente de los gases de salida de un reactor de Siemens para la producción de barras de polisilicio con una alta producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas, se efectúa en un reactor de Siemens para la producción de barras de polisilicio con una baja producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas. En una tal variante del procedimiento se le añade al gas de reacción de manera preferida de 0,01 a 5 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas, el gas de reacción es calentado a 300 hasta 590°C, y la deposición se efectúa a una temperatura de las barras de silicio de 1.100 a 1.413°C.

15 Los signos de referencia, siempre y cuando que no sean idénticos a los de la Fig. 1, significan:

14: Reactor para la deposición de barras de silicio, siendo la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que resulta en este reactor, más pequeña que en el reactor 1

20 15: Gas de reacción para el reactor de deposición 1, sin ninguna fracción añadida y mezclada de compuestos que hierven a altas temperaturas

16: Alimentación de clorosilanos, que se compone de una mezcla de triclorosilano (4) y de una fracción de sustancias que hierven a bajas temperaturas (7)

La Fig. 3 muestra esquemáticamente una variante del procedimiento conforme al invento, en la que la devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente de los gases de salida de un reactor de Siemens para la producción de barras de polisilicio se efectúa en un reactor de capa turbulenta para la producción de un granulado de silicio. En una tal variante del procedimiento, se le añade al gas de reacción de manera preferida de 0,01 a 3 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas, el gas de reacción es calentado a 300 hasta 590°C y las partículas del granulado en el reactor de lecho fluidizado, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, tienen una temperatura de 800 a 1.400°C, de manera especialmente preferida de 950 a 1.050°C. La ventaja especial de esta variante reside en que en el material condensado del gas de salida no se presenta prácticamente ningún compuesto que hierva a altas temperaturas (> 0,01 % en peso), de tal manera que no se tiene que realizar ninguna separación de compuestos que hierven a altas temperaturas. Los signos de referencia, siempre y cuando que no sean idénticos a los de la Fig.1 o 2, significan:

17: Reactor para la deposición de un granulado de polisilicio, siendo la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que resultan en este reactor, manifiestamente más pequeña que en el reactor de deposición sobre barras 1.

40 Los siguientes Ejemplos sirven para ilustrar más detalladamente el invento.

Ejemplo 1: Devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente del material condensado de un reactor de Siemens, al mismo reactor de Siemens.

45 Una deposición de polisilicio, que se realiza de acuerdo con el estado de la técnica con un reactor de Siemens, en el funcionamiento clásico, sin devolución de los compuestos que hierven a altas temperaturas, tenía una proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas de 0,35 % en peso en el material condensado del gas de salida. La concentración de la proporción de los compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado se determinó con ayuda de unas muestras tomadas regularmente, que se investigaron mediante una cromatografía de gases. El material condensado se aportó a una columna de destilación, en la que los componentes con el punto de ebullición del triclorosilano y con uno por debajo de éste, se separaron por la parte superior (cabeza) de la columna, y se aportaron otra vez al mismo reactor de deposición, añadiéndolos a la alimentación de triclorosilano. La fracción de la parte inferior (sumidero) de la columna, que se compone de tetraclorosilano y de compuestos que hierven a altas temperaturas, se aportó a otra columna de destilación adicional, en la que los compuestos que hierven a altas temperaturas presentes en la parte inferior de la columna se concentraron hasta llegar a un contenido de 50 % en peso. Se prescindió de un aumento adicional de la concentración, con el fin de poder transportar en estado líquido sin problemas la fracción de la parte inferior de la columna. Esta fracción de la parte inferior de la columna se añadió a la corriente de clorosilanos, que constituía una parte del gas de reacción para el reactor de deposición, a partir de cuyo gas de salida se obtuvo la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, en una proporción tal que en esta corriente de clorosilanos se ajustase una proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas y una proporción de tetraclorosilano en cada caso de 0,3 % en peso. Por medio de una temperatura del evaporador correspondientemente alta (400°C) se aseguró que todos los componentes se hubiesen evaporado totalmente al entrar en el reactor. A pesar de la presencia de estos componentes adicionales en el gas de reacción de la deposición, apenas se modificó la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado de la corriente de gas de salida después de la deposición. En promedio se midió entonces una

proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas de 0,37 % en peso, estando situada la diferencia de 0,02 % en peso dentro del marco de las oscilaciones normales de procesos y de toma de muestras, y por lo tanto no era significativa. El rendimiento de producción del polisilicio procedente del reactor y la calidad del polisilicio permanecieron iguales con y sin una devolución de la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas.

5 Ejemplo 2: Devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente de un reactor de Siemens con una alta proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas, al mismo reactor de Siemens.

10 A causa de unas geometrías modificadas y a unas construcciones internas adicionales en comparación con el reactor de deposición del Ejemplo 1, con unos parámetros de deposición por lo demás idénticos, este reactor tenía en su material condensado del gas de salida entonces 3 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas. La concentración se determinó con ayuda de unas muestras tomadas regularmente, que se investigaron por medio de una cromatografía de gases análogamente al Ejemplo 1. Tal como en el Ejemplo 1, este material condensado se aportó a una columna de destilación, en la que los componentes con el punto de ebullición del triclorosilano y con uno situado por debajo de éste se separaron por la parte superior y se aportaron otra vez a la deposición. La fracción de la parte inferior de la columna, que se componía de tetraclorosilano y de compuestos que hierven a altas temperaturas, se aportó a otra columna de destilación, en la que la que los compuestos que hierven a altas temperaturas se aumentaron de concentración en la parte inferior de la columna hasta llegar a un contenido de 50 % en peso. Se renunció a un aumento adicional de la concentración, con el fin de poder transportar la fracción de la parte inferior de la columna sin problemas en estado líquido. Esta fracción de la parte inferior de la columna se añadió a la corriente de clorosilanos para la deposición en una cantidad tal que en esta corriente de afluencia se ajustase una proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas y de tetraclorosilano de en cada caso 2,6 % en peso. Por medio de una temperatura del evaporador correspondientemente alta, de 450°C, se aseguró que todos los componentes se hubiesen evaporado totalmente al entrar en el reactor. A pesar de la presencia de estos componentes adicionales en el gas de reacción de la deposición, no se modificó la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado después de la deposición, y en promedio se midió otra vez un 3 % en peso. El rendimiento de producción del polisilicio procedente del reactor disminuyó esta vez dentro del marco de la exactitud de medición en un 2 hasta como máximo 5 %, permaneciendo igual la calidad del polisilicio.

25 Ejemplo 3: Devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas procedente de un reactor de Siemens con una proporción aumentada de compuestos que hierven a altas temperaturas, a un reactor de Siemens con una baja producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas.

35 En este Ejemplo, el material condensado de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente del reactor de Siemens de acuerdo con el Ejemplo 1, se añadió al reactor de Siemens de acuerdo con el Ejemplo 1. En la corriente de afluencia de clorosilanos se ajustó una proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas y de tetraclorosilano de en cada caso 2,2 % en peso. Por medio de una temperatura del evaporador correspondientemente alta (450°C) se aseguró que todos los componentes se hubiesen evaporado totalmente al entrar en el reactor. A pesar de la presencia de estos componentes adicionales en el gas de reacción de la deposición, no se modificó la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado después de la deposición. Se midió en promedio un 0,37 % en peso de compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado del gas de salida. El rendimiento de producción del polisilicio y la calidad del polisilicio permanecieron iguales con y sin una devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas.

45 Ejemplo 4: Devolución de la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente de un reactor de Siemens, a un reactor de deposición sobre granulados

50 El material condensado de gases de salida procedente de una deposición en capa turbulenta sobre granulados de acuerdo con el documento DE 102007021003, Ejemplo 1, se investigó en cuanto a compuestos que hierven a altas temperaturas. Con una alimentación convencional de triclorosilano (100 % de triclorosilano en la alimentación de clorosilanos), el material condensado tenía una proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas de menos que 0,01 % en peso. La concentración se determinó con ayuda de unas muestras tomadas regularmente, que se investigaron mediante una cromatografía de gases. Seguidamente, al gas de reacción para el reactor de capa turbulenta se le añadieron las fracciones de compuestos que hierven a altas temperaturas (contenido de tetraclorosilano 50 % en peso) procedentes del Ejemplo 1 o respectivamente del Ejemplo 2 con unos porcentajes en peso resultantes de en cada caso 0,3 o respectivamente 2,6 % en peso en la alimentación de clorosilanos. Por medio de una temperatura de evaporación correspondientemente alta, de 560°C, se aseguró que todos los componentes se hubiesen evaporado totalmente al entrar en el reactor. A pesar de la presencia de estos componentes adicionales en el gas de reacción de la deposición, no se modificó de manera medible la proporción de compuestos que hierven a altas temperaturas en el material condensado después de la deposición. Ésta seguía siendo de < 0,01 % en peso.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un silicio policristalino, en el que un gas de reacción que contiene hidrógeno y un gas que contiene silicio se introducen en un recinto de reacción, y el gas que contiene silicio se descompone térmicamente en presencia de silicio calentado, y se deposita sobre el silicio, resultando un gas de salida, y este gas de salida se separa en una primera fracción del gas de salida que comprende triclorosilano y unos clorosilanos que hierven a temperaturas más bajas que el triclorosilano, y en una segunda fracción del gas de salida que comprende unos componentes que hierven a temperaturas más altas que el triclorosilano, y la primera fracción del gas de salida se aporta al gas de reacción de una deposición de silicio policristalino, y la segunda fracción del gas de salida se separa en tetraclorosilano y en una fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que se compone de compuestos que hierven a altas temperaturas y eventualmente de tetraclorosilano, **caracterizado porque** la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas se aporta al gas de reacción en un reactor de Siemens y el gas de reacción se calienta a una temperatura de 300-590°C, teniendo las barras de silicio, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, una temperatura de 900 a 1.413°C.
2. Procedimiento para la producción de un silicio policristalino, en el que un gas de reacción que contiene hidrógeno y un gas que contiene silicio se introducen en un recinto de reacción, y el gas que contiene silicio se descompone térmicamente en presencia de silicio calentado y se deposita sobre el silicio, resultando un gas de salida, y este gas de salida se separa en una primera fracción del gas de salida que comprende triclorosilano y unos clorosilanos que hierven a temperaturas más bajas que el triclorosilano, y en una segunda fracción del gas de salida que comprende unos componentes que hierven a temperaturas más altas que el triclorosilano, y la primera fracción del gas de salida se aporta al gas de reacción de una deposición de silicio policristalino, y la segunda fracción de gases de salida se separa en tetraclorosilano y en una fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, que se compone de compuestos que hierven a altas temperaturas y eventualmente de tetraclorosilano, **caracterizado porque** la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas se aporta al gas de reacción en un reactor de lecho fluidizado y el gas de reacción se calienta a una temperatura de 300-590°C, teniendo las partículas del granulado, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, una temperatura de 800 a 1.400°C.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas se calienta a una temperatura de 300-590°C a una presión de 1 a 8 bares absolutos ya antes de su aportación al gas de reacción.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado porque** el material condensado de los compuestos que hierven a altas temperaturas de una deposición con una alta producción resultante de compuestos que hierven a altas temperaturas, es decir típicamente de > 0,3 % en peso, en el material condensado de gases de salida de la deposición, se aporta al gas de reacción de una deposición con una proporción más baja de compuestos que hierven a altas temperaturas, es decir típicamente de < 0,3 % en peso, de manera preferida de < 0,1 % en peso en el material condensado de la deposición.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1, 3 ó 4, **caracterizado porque** las barras de silicio, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, tienen una temperatura de 1.100 a 1.413°C.
6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2, 3 ó 4, **caracterizado porque** en el reactor de lecho fluidizado que se utiliza para el aprovechamiento de los compuestos que hierven a altas temperaturas, al realizar la conversión química de los gases de reacción que contienen compuestos que hierven a altas temperaturas, las partículas del granulado tienen una temperatura de 950 a 1.050°C.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, **caracterizado porque** se reúnen entre sí los gases de reacción de varias instalaciones de deposición, y la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente del gas de salida, se aporta al gas de reacción de uno o varios reactores de Siemens, o de uno o varios reactores de lecho fluidizado.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizado porque** la fracción de compuestos que hierven a altas temperaturas, procedente del gas de salida de un reactor de Siemens se aporta al gas de reacción de una deposición de polisilicio en capa turbulenta, que se basa en triclorosilano.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizado porque** al gas de reacción se le pueden añadir compuestos que hierven a altas temperaturas, procedentes de los gases de salida, en hasta 5 % en peso.



Fig. 1

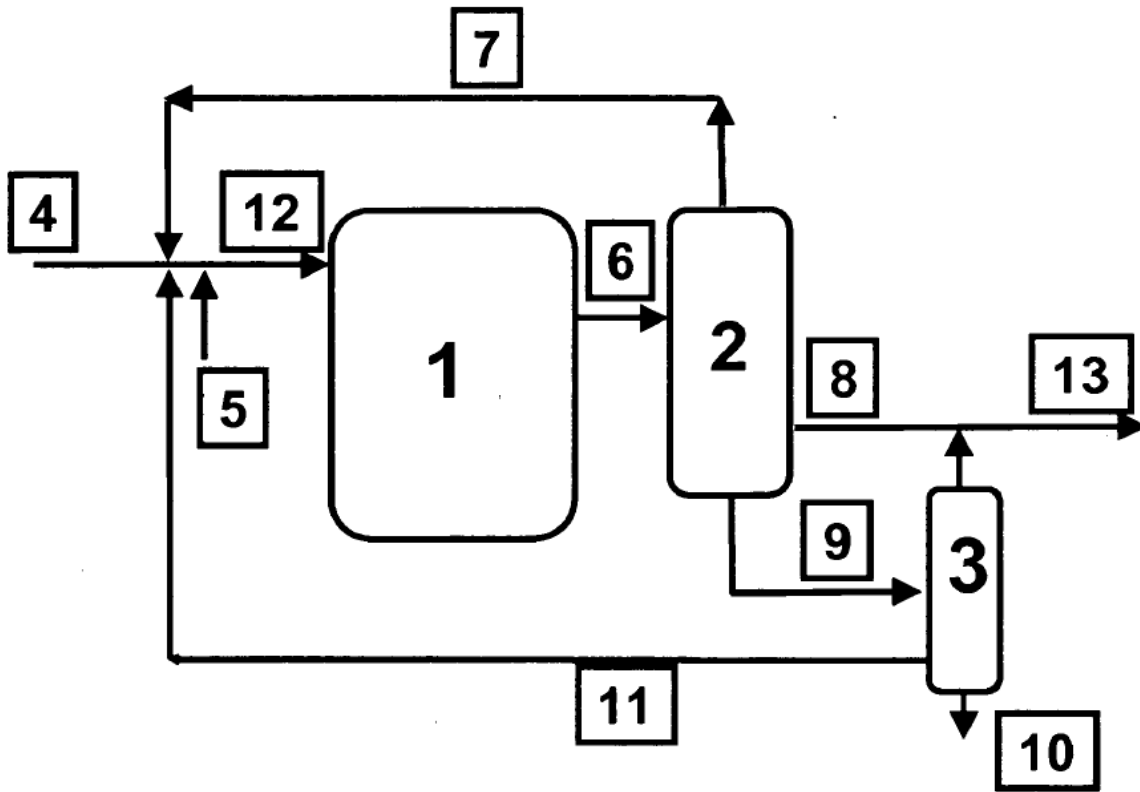


Fig. 2

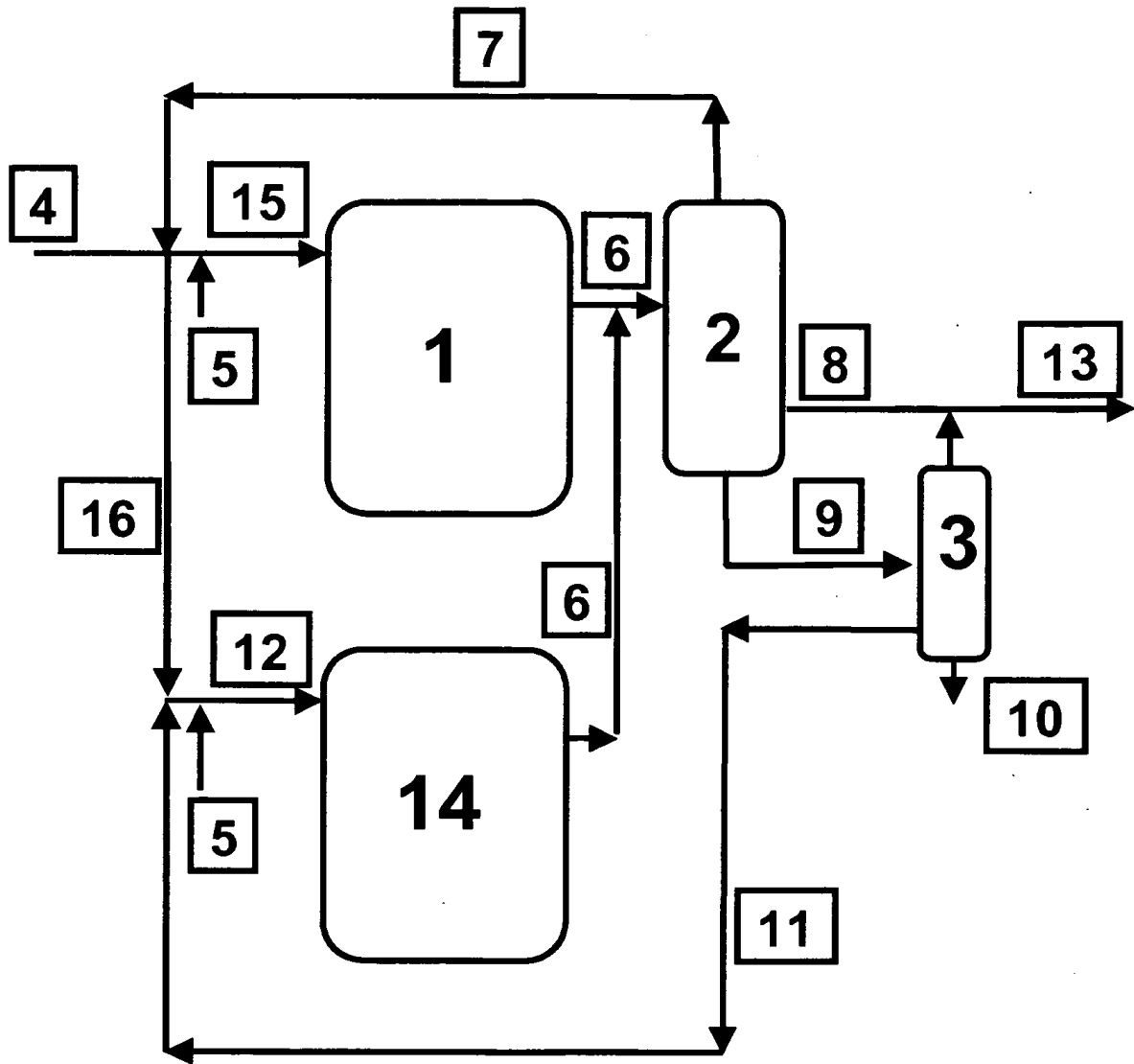


Fig. 3

