

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 311**

51 Int. Cl.:

C01B 33/035 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08804536 .4**

96 Fecha de presentación: **22.09.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197787**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Silicio policristalino y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

02.10.2007 DE 102007047210

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

07.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

07.12.2012

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
HANNS-SEIDEL-PLATZ 4
81737 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**HERTLEIN, HARALD y
KRÄTZSCHMAR, OLIVER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 392 311 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

Silicio policristalino y procedimiento para su producción

El invento se refiere a un silicio policristalino para usos en semiconductores y materiales fotovoltaicos y a un procedimiento para su producción.

5 Un silicio policristalino (también denominado polisilicio) sirve como material de partida para la producción de un silicio monocristalino para semiconductores de acuerdo con el procedimiento de Czochralski (CZ) o de fusión por zonas (FZ), así como para la producción de un silicio mono- o multicristalino de acuerdo con diferentes procedimientos de estiramiento y moldeo por colada para la producción de celdas solares para la industria fotovoltaica. Por regla general, él es producido mediante el procedimiento de Siemens. En el caso de este
10 procedimiento, en un reactor con forma de campana ("reactor de Siemens") unas delgadas barras de filamentos a base de silicio se calientan por paso continuo de la corriente eléctrica y se introduce un gas de reacción que contiene un componente con un contenido de silicio y de hidrógeno. El componente con un contenido de silicio del gas de reacción es por regla general el monosilano o un halógeno-silano con la composición general $\text{SiH}_n\text{X}_{4-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Se trata de manera preferida de un clorosilano ($\text{X} = \text{Cl}$), y de manera especialmente preferida del triclorosilano ($n = 1$). Predominantemente se emplea SiH_4 o SiHCl_3 en mezcla con hidrógeno. Las barras de filamentos se introducen perpendicularmente en unos electrodos que se encuentran junto al fondo del reactor, a través de los cuales se efectúa la conexión con el sistema de abastecimiento de corriente eléctrica. Junto a las barras de filamentos calentadas y al puente horizontal se deposita un polisilicio muy puro, con lo cual el diámetro de la barra crece en el transcurso del tiempo.

20 El procedimiento se controla mediante el preestablecimiento de la temperatura de las barras y el caudal o respectivamente la composición del gas de reacción. La medición de la temperatura de las barras se efectúa con pirómetros de radiación junto a las superficies de las barras verticales. La temperatura de las barras se comprueba o bien por control o regulación de la potencia eléctrica o se preestablece en dependencia del diámetro de las barras. La cantidad del gas de reacción se preestablece en dependencia del diámetro de las barras. Las condiciones de deposición se escogen en tal caso de manera tal que el crecimiento del diámetro de las barras se efectúa en forma de capas uniformes y exentas de agujeros, es decir que las barras de silicio producidas están amplísimamente libres de grietas, poros, juntas, fisuras, etc., y por consiguiente son homogéneas, estancas y sólidas. Un tal material y su elaboración se describen por ejemplo en el documento de patente de los EE.UU. US6350313B2. La densidad aparente de un polisilicio compacto de este tipo corresponde a la densidad pura del polisilicio y está situada en $2,329 \text{ g/cm}^3$.
30

Las barras de polisilicio obtenidas de esta manera deben de ser elaboradas para formar trozos y pedazos, cuando ellas no deben encontrar utilización para la producción de monocristales de acuerdo con el procedimiento FZ. Para esto, las barras son desmenuzadas con unas herramientas, tales como martillos, machacadoras o molinos y a continuación son clasificadas según su tamaño. En este caso el polisilicio es impurificado por las herramientas tanto más fuertemente cuanto menor sea el tamaño del material de fractura y cuanto más alta sea la resistencia mecánica de las barras de polisilicio.
35

Para la producción de silicio mono- y multicristalino se llenan unos crisoles con fragmentos de diferentes tamaños. Para el primer proceso de llenado se pretende un grado de llenado lo más alto que sea posible de los crisoles. Para esto se deben de mezclar trozos de silicio con unos tamaños y unos pesos muy diversos, es decir, trozos de barras aserradas, trozos gruesos, pedazos pequeños y material fino. El tamaño de los trozos de silicio se extiende en tal caso desde $< 1 \text{ mm}$ hasta unos trozos de 150 mm y más, la forma de los trozos no debe de desviarse demasiado grandemente de la forma esférica.
40

Para el proceso de llenado renovado múltiple de los crisoles son apropiados solamente fragmentos de grano fino, capaces de corrimiento, es decir en lo posible con forma esférica, puesto que el material debe de ser transportado hasta los crisoles a través de tubos y grifos y ni debe de dañar al crisol ni la masa fundida debe de perturbar excesivamente.
45

El rendimiento del proceso de estiramiento en crisoles es limitado por la cantidad de las impurezas que se enriquecen en la masa fundida de Si, las cuales a su vez se incorporan predominantemente por medio de los fragmentos de silicio de grano fino.

50 Puesto que el proceso de estiramiento de cristales reacciona de una manera sensible a la distribución de tamaños y a la forma del polisilicio empleado, se ha establecido una relación de anchura a longitud (B/L) de los fragmentos de silicio de 0,7 a 1,0, así como una esfericidad de los fragmentos de silicio de 0,7 a 1,0 como un patrón "de facto" para el empleo en procesos de estiramiento de cristales. Un ejemplo de los diferentes intervalos de tamaños de fractura, que son usuales en el mercado mundial para la pretendida disposición de crisoles con un grado de llenado lo más alto que sea posible de los crisoles, se encuentra p.ej. en la siguiente página de Internet de Wacker Chemie AG, en las que se aconsejan unas fracciones de tamaños de material de fractura con una longitud máxima de los fragmentos de silicio de 5 - 45 mm, 20 - 65 mm y 20 - 150 mm:
55

(http://www.wacker.com/internet/webcache/en_US/PTM/Polysilicon/PolyChunks/Polysilicon_chunks_etched.pdf).

La longitud L designa a la extensión máxima de una partícula, la anchura B es la dimensión perpendicular a la extensión máxima. La esfericidad es definida como el diámetro del círculo con igual superficie de proyección de una partícula dividido por el diámetro de un círculo, que rodea a la proyección de la partícula (definición según Wadell para espacios de medición bidimensionales).

A partir del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2003/0150378 A2 se conoce una denominada "Teardrop-Poly" [lágrima de poli] y un procedimiento para su producción. En el caso de este procedimiento, a partir del monosilano SiH_4 mediante el procedimiento de Siemens se deposita, hasta llegar a un diámetro de la barra de silicio de 45 mm a 850°C y con una concentración de silanos de 1,14 % en moles, una barra de polisilicio ("tronco") más compacta, exenta de agujeros y muy pura. A continuación, la temperatura de la superficie de la barra se aumenta bruscamente desde 850 a 988°C y la concentración de silanos se reduce bruscamente desde 1,14 hasta 0,15 % en moles. Mediante este salto de parámetros, el crecimiento de los cristales de silicio sobre la barra de silicio se modifica bruscamente y crecen unas agujas, las denominadas dendritas, hacia fuera de la superficie de la barra. A continuación, la temperatura de la superficie de la barra se hace descender de un modo continuo, de manera tal que hasta el final de la deposición se prosigue el crecimiento adicional de las agujas para formar unas grandes "lágrimas" en forma de gotas. Las "lágrimas" son unas estructuras en forma de gotas que están con unidas con el tronco solamente con su extremo puntiagudo y no están entremezcladas por crecimiento. Esto hace posible en el caso de la producción de un material de fractura de silicio un ligero desgaje de las lágrimas desde el "tronco". Este polisilicio y el procedimiento para su producción tienen una serie de desventajas:

La barra de polisilicio es muy heterogénea. Ella se compone de un "tronco", compacto exento de fisuras y fisuras y por consiguiente sólido y de las "lágrimas" separadas unas de otras por espacios huecos y no entremezcladas entre sí por crecimiento. Después de que las "lágrimas" hubieron sido separadas, el tronco debe de ser elaborado ulteriormente por separado. Esto significa un gasto adicional en forma de un proceso de dos etapas, eventualmente incluso con un almacenamiento intermedio del material.

Las proporciones másicas relativas del tronco y de las lágrimas se establecen mediante el proceso de deposición. Al contrario que un material uniforme, por lo tanto, la distribución de tamaños del material desmenuzado ya no se puede escoger libremente. A causa de la falta de unión entre las lágrimas, el flujo de corriente eléctrica se efectúa exclusivamente a través del tronco. El diámetro de éste, por lo tanto, no se puede escoger arbitrariamente pequeño puesto que él, en caso contrario, se fundiría. Puesto que las necesarias intensidades de corriente eléctrica aumentan con un diámetro creciente al efectuarse la deposición, esto significa que también debe de aumentar el diámetro del tronco. Por consiguiente, está a disposición solamente una proporción decreciente del silicio depositado en forma de lágrimas, que disminuye con un diámetro creciente de las barras.

La forma de las lágrimas se desvía en cuanto a la distribución de tamaños, la esfericidad y la relación de B/L grandemente del material de fractura obtenido a partir de barras compactas de silicio. Este material, por lo tanto, no se puede emplear para la producción de un silicio mono- o policristalino sin ninguna adaptación del proceso de estiramiento de silicio.

Una misión del invento es poner a disposición una barra policristalina de silicio, que sea apropiada para un empleo en la tecnología de los semiconductores y en particular en la industria de materiales fotovoltaicos.

El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de una barra de silicio policristalina, que está caracterizada porque tiene una sección transversal de barra con una proporción de superficie de 50 - 99 % de silicio que está a disposición para la conducción de la electricidad, y la barra tiene una resistencia a la flexión de 0,1 a 80 N/mm^2 .

De manera preferida, la sección transversal de la barra tiene una proporción de superficie de 80 % - 99 % puesta a disposición para la conducción de la electricidad y de manera muy especialmente preferida una proporción de superficie de 90 % - 99 % de silicio puesta a disposición para la conducción de la electricidad. El resto de la sección transversal de la barra está formado por grietas y poros. La conductividad eléctrica de la barra de silicio apenas es perjudicada por las pequeñas grietas y los pequeños poros, en comparación con un polisilicio compacto habitual.

De manera preferida la sección transversal de la barra se determina perpendicularmente al eje longitudinal de la barra. La proporción de superficie de silicio y la proporción de superficie de grietas, poros y juntas se pueden determinar con unos análisis ópticos de imágenes usuales en el comercio.

La resistencia a la flexión es de manera preferida de 0,1 a 16 N/mm^2 , de manera especialmente preferida de 0,5 a 2 N/mm^2 y de manera particularmente preferida de 0,5 hasta menor que 1,6 N/mm^2 .

De manera preferida la barra tiene además una resistencia a la compresión de 1 a 100 N/mm^2 , de manera especialmente preferida de 20 a 60 N/mm^2 , y de manera particularmente preferida la resistencia a la compresión es de 58 N/mm^2 .

ES 2 392 311 T3

- De manera preferida, la barra tiene además una densidad aparente de 2,0 a 2,3 g/cm³. Se prefiere particularmente una densidad aparente de 2,25 a 2,3 g/cm³. La densidad aparente es definida como la densidad del polisilicio incluyendo el espacio de los poros en el estado seco de acuerdo con la norma DIN-EN 1936 (pesaje de cuerpos de probetas definidos en cuanto al volumen o medición del empuje de la muestra saturada en mercurio con una báscula hidrostática).
- De manera preferida el polisilicio depositado tiene una porosidad total de 0,01 a 0,2, de manera muy especialmente preferida de 0,023.
- La porosidad total de una muestra se compone de la suma de los espacios huecos, que están en comunicación entre ellos y con el entorno, y de los espacios huecos, que no están unidos entre sí. La porosidad total, es decir la proporción del volumen total de poros (poros abiertos y cerrados) en el volumen total del polisilicio se determina de acuerdo con la norma DIN-EN 1936 a partir del cálculo de las densidades aparente y pura, es decir que la porosidad total = $[1 - (\text{densidad aparente}/2,329 \text{ [g/cm}^3\text{)})]$.
- La resistencia a la flexión se determina de acuerdo con la norma DIN 51902. La resistencia a la compresión se determina de acuerdo con la norma DIN 51910. La resistencia a la flexión de la "barra de poli" [= barra de polisilicio] conforme al invento está situada por consiguiente en 2-3 órdenes de magnitud por debajo del valor de un polisilicio compacto, en el que se midieron 160 N/mm². También la resistencia a la compresión de la "barra de poli" conforme al invento es considerablemente más baja que la resistencia a la compresión de un polisilicio compacto, que tiene una resistencia a la compresión de aproximadamente 170 N/mm².
- En el caso de una barra de polisilicio conforme al invento, la capa de silicio que ha crecido según el proceso de Siemens tiene una estructura del mismo tipo a lo largo del radio de la barra, puesto que esta estructura contiene poros, juntas, rendijas, grietas y fisuras, y da lugar a la resistencia mecánica disminuida del polisilicio, pero no limita el flujo de la corriente eléctrica a través de la barra.
- Estas propiedades de la barra de polisilicio conforme al invento se consiguen mediante una realización del procedimiento según el proceso de deposición, que conduce a poros, juntas, rendijas, grietas y fisuras en el silicio depositado, teniendo estos/estas poros, juntas, rendijas, grietas y fisuras un tamaño tan pequeño que ellos/ellas no obstaculizan el flujo de la corriente eléctrica. Por consiguiente, en la barra conforme al invento el flujo de la corriente eléctrica se efectúa igual que en el caso de las habituales barras de polisilicio a lo largo de toda la sección transversal de la barra y no aparecen las desventajas descritas para una lágrima de poli, en particular una restricción del diámetro de la barra.
- La barra de polisilicio conforme al invento puede ser desmenuzada igual que una conocida barra compacta de polisilicio. Ella suministra la misma distribución de tamaños de fractura, la misma esfericidad y la misma relación entre anchura y longitud de los fragmentos que una barra de polisilicio compacta conocida. Ventajosamente, una barra de polisilicio conforme al invento, a causa de su pequeña resistencia mecánica, puede sin embargo desmenuzarse con un consumo de energía muchísimo más pequeño que en el caso de una barra de polisilicio habitual. El resultante material de fractura de polisilicio tiene por lo tanto una menor contaminación superficial que un material de fractura de polisilicio impurificado usual. Una subsiguiente purificación del material de fractura de polisilicio es por lo tanto innecesaria en muchos casos y los costos de producción de fragmentos a partir de un silicio policristalino se disminuyen adicionalmente de este modo.
- La barra de polisilicio conforme al invento hace posible por consiguiente una producción barata y pobre en contaminación de un material de fractura de polisilicio con un tamaño, una relación de anchura/longitud y una esfericidad situados/as en los intervalos ya empleados según las normas al efectuar el estiramiento de cristales en el pasado.
- El invento se refiere por lo tanto también a fragmentos muy puros a base de un silicio policristalino con un tamaño de 1 a 150 mm, que se pueden producir a partir de una barra de polisilicio conforme al invento sin ninguna purificación posterior. Estos fragmentos tienen una distribución de tamaños de fractura de 1 a 150 mm, una relación de anchura/longitud de 0,7 a 1 y una esfericidad situada en el intervalo de 0,7 a 1, y por consiguiente están caracterizados porque ellos tienen una superficie con una suma de impurezas metálicas comprendida entre 1 y 12 ppbw (= partes por billón en peso) y la superficie tiene menos que 62 ppb (partes por billón) de compuestos de nitratos y menos que 1 ppb de compuestos de fluoruros.
- Las impurezas metálicas junto a la superficie se determinan con ICPMS de acuerdo con la norma ASTM F 1724-96. Las impurezas de fluoruros y nitratos se determinan mediante la electroforesis en zonas capilares, tal como se describe en el Semidraft Document 3083, Semiconductor Equipment and Materials International, 805 East Middlefield Road, Mountain View, CA 84043-4080, documento número: 3083, revisión N/A, fecha 22.07.1999.

Una misión adicional del invento es poner a disposición un procedimiento que haga posible producir una barra de silicio policristalina conforme al invento.

5 Este procedimiento, en el que se introduce en un reactor un caudal cuantitativo de un gas de reacción que contiene una mezcla de clorosilanos y de hidrógeno, y se deposita un polisilicio muy puro junto a una barra de filamentos de silicio, que ha sido calentada por paso directo de la corriente eléctrica, estando formada la barra de filamentos a base de dos barras verticales y de una barra horizontal y formando la barra horizontal un puente de unión entre las barras verticales, está caracterizado porque como mezcla de clorosilanos se emplea una mezcla de di- y triclorosilanos y el paso de la corriente eléctrica por la barra de filamentos es regulado de tal manera que esta barra de filamentos tenga una temperatura en la parte inferior del puente comprendida entre 1.300 y 1.413°C y la temperatura de los gases de reacción en el reactor se mide y se ajusta de manera que ella sea a lo sumo de 650°C, y el caudal cuantitativo de la mezcla de clorosilanos se ajusta hasta su valor máximo en menos que 30 horas, de manera preferida en menos que 5 horas, a partir del comienzo de la aportación de la mezcla de clorosilanos.

En lo sucesivo la temperatura en la parte inferior del puente se denominará temperatura de puente y la temperatura de los gases en el reactor se denominará temperatura de los gases.

15 El contenido de diclorosilano en la mezcla de clorosilanos está situado en el intervalo de 1 a 15 por ciento en peso, de manera preferida en el de 3 a 10 por ciento en peso.

A diferencia de los procedimientos habituales, el caudal cuantitativo de la mezcla de clorosilanos no se aumenta conforme al invento de modo proporcional al diámetro creciente de la barra, sino que el valor máximo se ajusta de manera considerablemente más rápida. El valor máximo del caudal cuantitativo de la mezcla de clorosilanos es de manera preferida de 350 - 1.000 kg/h de clorosilanos por m² de superficie de la barra de silicio, de manera muy especialmente preferida desde mayor que 460 kg/(h·m²) hasta 1.000 kg/(h·m²). De modo distinto que en el estado de la técnica, el procedimiento conforme al invento toma en cuenta la temperatura de los gases en el reactor. Ésta se mide de manera preferida con una disposición de medición, por ejemplo con un sensor de la temperatura (p.ej. un termoelemento) dentro del reactor o de manera especialmente preferida en la salida de los gases. Ésta se limita a como máximo 650°C. De manera preferida ella es de 400 a 650°C.

La concentración de clorosilanos en el gas de reacción que contiene silicio, en el caso del procedimiento conforme al invento desde el comienzo del procedimiento hasta la consecución de una temperatura de los gases de 650°C, está en un valor alto constante de 22 a 30, de manera preferida de 25 a 28 % en moles de clorosilanos. La concentración de clorosilanos, a partir de una temperatura de los gases de 650°C mediante la adición de hidrógeno hasta el final de la deposición, es disminuida a un valor más bajo de 15 a 25, de manera preferida de 19 a 22 % en moles de clorosilanos. El ajuste de la concentración de clorosilanos en el reactor se efectúa mediante una variación de la cantidad de hidrógeno en la mezcla de gases de reacción. También la regulación de la temperatura de los gases en el reactor se efectúa de manera preferida a través de la variación de la cantidad de hidrógeno en la mezcla de gases de reacción.

35 Además, es esencial conforme al invento determinar la temperatura de las barras en el lado inferior del puente y por consiguiente en el sitio más caliente de la barra. Con el fin de trabajar con una temperatura de deposición máxima lo más alta que sea posible a lo largo de toda la fase de deposición, tal como se prefiere en el procedimiento conforme al invento, no hay para esta forma de la medición de las temperaturas ninguna alternativa, puesto que la conexión entre la temperatura de puente y la superficie de las barras verticales es dependiente de muchos parámetros de proceso y por consiguiente en el caso de una modificación del espesor de la barra, de la cantidad de gases, del % en moles, de la geometría del reactor y de las presiones en la instalación con la misma temperatura en el lado inferior del puente se ajustan diferentes temperaturas junto a la superficie de las barras verticales. La temperatura de las barras verticales varía además más grandemente, en dependencia de las condiciones de circulación de los gases y de las cantidades de los gases, que la temperatura de puente.

45 Mediante la combinación descrita de temperatura de puente, la maximización más rápida de la cantidad añadida de clorosilanos, la proporción de diclorosilano en la mezcla de clorosilanos, la temperatura de los gases y la relación molar de clorosilanos/hidrógeno o respectivamente la proporción de clorosilanos en el gas de reacción, se obtienen las barras de polisilicio quebradizas conformes al invento. Una forma preferida de realización del procedimiento se representa recopilativamente en la Fig. 2.

50 El procedimiento conforme al invento necesita no solamente un consumo específico de energía de menos que 40 kWh por kg de polisilicio y alcanza unas velocidades de deposición manifiestamente por encima de 1,6 mm de silicio/h. Al contrario que esto, los procedimientos de deposición de Siemens de acuerdo con el estado de la técnica tienen un consumo específico de energía de 80 a 100 kWh/kg y alcanzan una velocidad de deposición de 1 a 1,5 mm/h (Handbook of Semiconductor Silicon Technology [Manual de la tecnología del silicio para semiconductores], William C. O'Mara, Robert B. Herring, and Lee P. Hunt, Noyes Publications, Park Ridge, Nueva Jersey, EE.UU, 1990, página 77).

La Fig. 1 muestra en cada caso una superficie de un cubo con una longitud de aristas de 50 mm a base de un silicio policristalino, separada por aserrado a partir de una barra de polisilicio, producida mediante el procedimiento de Siemens de acuerdo con el Ejemplo comparativo 1 (imagen izquierda) o respectivamente producida a base de una barra de polisilicio de acuerdo con el Ejemplo 1 (imagen derecha).

5 La Fig. 2 muestra la variación cronológica (en el eje de las X: tiempo en h) de los parámetros del proceso: temperatura de puente (°C), temperatura de los gases (°C), proporción molar de clorosilanos en el gas de reacción (% en moles), caudal cuantitativo específico de clorosilanos ($\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$), así como proporción de diclorosilano (% en peso) en la mezcla de clorosilanos, en el caso de la realización de una forma de ejecución del procedimiento conforme al invento.

10 Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación adicional del invento.

Ejemplo 1: Producción de una barra de polisilicio conforme al invento

En un reactor de Siemens se produjo una barra de polisilicio conforme al invento mediante deposición de silicio a partir de un gas de reacción que se componía de una mezcla de clorosilanos y de hidrógeno sobre una barra delgada de Si calentada. La mezcla de clorosilanos se componía de 94 por ciento en peso de triclorosilano y de 6
15 por ciento en peso de diclorosilano. Los caudales cuantitativos de la mezcla de clorosilanos y de hidrógeno se regularon independientemente entre sí. El caudal de clorosilanos fue aumentado, en el transcurso de 15 horas a partir del comienzo de la deposición, hasta 460 kg de clorosilanos por h y m^2 de superficie de silicio ($\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$) y a continuación se mantuvo constante a lo largo del restante período de tiempo de tratamiento de la carga. La temperatura de los gases se midió con un sensor de la temperatura en la salida de los gases desde el reactor. El
20 caudal de hidrógeno fue aumentado de modo proporcional al caudal de clorosilanos hasta una temperatura de los gases de 650°C , de manera tal que la proporción molar de clorosilanos en el gas de reacción estaba situada constante en 26 % en moles, después de ello fue ajustada conforme al invento de manera tal que la temperatura de los gases no siguiese subiendo, es decir quedase limitada a 650°C .

25 La temperatura de la barra de Si se midió en el lado inferior del puente con un pirómetro de radiación y se mantuvo constante en 1.400°C durante todo el período de tiempo tratamiento de la carga.

La deposición se determinó con un diámetro de la barra de polisilicio de 150 mm. Las barras de polisilicio así producidas tenían las siguientes propiedades:

30 Proporción de superficie de silicio para la conducción de la electricidad: 97 %
Porosidad total del polisilicio depositado de 0,023
Densidad aparente: $2,275 \text{ g}/\text{cm}^3$
Resistencia a la compresión (medida de acuerdo con la norma DIN 51910): $58 \text{ N}/\text{mm}^2$
Resistencia a la flexión (medida de acuerdo con la norma DIN 51902) $1,6 \text{ N}/\text{mm}^2$

Ejemplo comparativo 1: Producción de una barra de polisilicio a base de un "silicio compacto"

En un reactor de Siemens se produjo una barra compacta de polisilicio mediante deposición de silicio con un gas de reacción que se componía con una mezcla de clorosilanos y de hidrógeno sobre una barra delgada de Si calentada. La mezcla de clorosilanos se componía de 100 por ciento en peso de triclorosilano.

40 Los caudales cuantitativos de la mezcla de clorosilanos y de hidrógeno se regularon cuantitativamente independientemente entre sí. El caudal de clorosilanos fue aumentado, en el transcurso de 30 horas a partir del comienzo de la deposición, hasta 350 kg de clorosilanos por h y m^2 de superficie de silicio ($\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$) y a continuación se mantuvo constante durante el restante período de tiempo de tratamiento de la carga. La temperatura de los gases se midió con un receptor de temperaturas situado en la salida de los gases y fue como máximo de 500°C . El caudal de hidrógeno fue aumentado de modo proporcional al caudal de clorosilanos, de manera tal que la
45 proporción molar de clorosilanos estaba situada constante en 20 % en moles. La temperatura de la barra de Si se midió con un pirómetro de radiación junto a la superficie de una barra vertical y se mantuvo constante en 1.030°C durante todo el período de tiempo de tratamiento de la carga.

La deposición fue terminada con un diámetro de la barra de polisilicio de 150 mm. Las barras de polisilicio producidas de esta manera tenían las siguientes propiedades:

50 Proporción de superficie de silicio para la conducción de la electricidad: 100 %
Porosidad total del polisilicio depositado de 0 (es decir, que no es poroso sino compacto sin poros, agujeros, juntas, etc.).
Densidad aparente igual a la densidad pura: $2,329 \text{ g}/\text{cm}^3$.
55 Resistencia a la compresión (medida de acuerdo con la norma DIN 51910): $170 \text{ N}/\text{mm}^2$
Resistencia a la flexión (medida de acuerdo con la norma DIN 51902): $160 \text{ N}/\text{mm}^2$

Ejemplo comparativo 2: Producción de una barra de polisilicio a base de un “silicio compacto”

En un reactor de Siemens se produce una barra compacta de polisilicio como en el manual Handbook of Semiconductor Silicon Technology, 1990, páginas 1 hasta 81.

5 Para esto, se depositó silicio con un gas de reacción que se componía de una mezcla de clorosilanos y de hidrógeno sobre una barra delgada de Si calentada. La mezcla de clorosilanos se componía de 100 por ciento en peso de triclorosilano.

La temperatura de los gases fue medida con un sensor de la temperatura situado en la salida de los gases y fue como máximo de 575°C. El caudal de hidrógeno fue aumentado de modo proporcional al caudal de clorosilanos, de manera tal que la proporción molar de clorosilanos estaba situada en 10 % en moles.

10 La temperatura de la barra de Si fue medida con un pirómetro de radiación junto a la superficie de una barra vertical y fue mantenida constante en 1.030°C durante todo el período de tiempo de tratamiento de la carga. El consumo de energía estaba situado en 90 kWh/kg de silicio y la velocidad de deposición estaba situada en 1,2 mm/h.

La deposición fue terminada en el caso de un diámetro de la barra de polisilicio de 150 mm. Las barras de polisilicio producidas de esta manera tenían las siguientes propiedades:

15 Proporción de superficie de silicio para la conducción de la electricidad: 100 %

Porosidad total del polisilicio depositado de 0 (es decir que no es poroso sino compacto sin poros, agujeros, juntas, etc.)

Densidad aparente igual a la densidad pura: 2,329 g/cm³

Resistencia a la compresión (medida de acuerdo con la norma DIN 51910): 170 N/mm²

20 Resistencia a la flexión (medida de acuerdo con la norma DIN 51902): 160 N/mm².

Ejemplo 2 Producción de un material de fractura de polisilicio

En cada caso una barra de polisilicio del Ejemplo 1, del Ejemplo comparativo 1 y del Ejemplo comparativo 2 se desmenuzó con un martillo de carburo de wolframio. Los fragmentos resultantes tenían una relación de B/L y una esfericidad situadas en el intervalo de 0,7 a 1 y una misma distribución de tamaños de fractura situada en el intervalo de 1 a 150 mm. Ellos correspondían por consiguiente a la usual especificación de un material de fractura de polisilicio, tal como es indispensable para la elaboración ulterior.

25 La distribución de tamaños de fractura de la barra de poli desmenuzada del Ejemplo 1 tenía una proporción en masa de 77 % en el intervalo de tamaños de fractura de 20 - 150 mm, de 11 % en el intervalo de 20 - 65 mm, de 8 % en el intervalo de 5 - 45 mm y de 4 % en la región más pequeña que 15 mm.

30 La distribución de tamaños de fractura de la barra de poli desmenuzada del Ejemplo comparativo 1 tenía una proporción en masa de 74 % en el intervalo de tamaños de fractura de 20 - 150 mm, de 12 % en el intervalo de 20 - 65 mm, de 9 % en el intervalo de 5 - 45 mm y de 5 % en la región más pequeña que 15 mm.

35 La distribución de tamaños de fractura de la barra de poli desmenuzada del Ejemplo comparativo 2 tenía una proporción en masa de 79 % en el intervalo de tamaños de fractura de 20 - 150 mm, de 10 % en el intervalo de 20 - 65 mm, de 7 % en el intervalo de 5 - 45 mm y de 4 % en la región más pequeña que 15 mm.

La suma de las impurezas metálicas superficiales estaba situada, en el caso de los fragmentos conformes al invento, entre 1 y 12 ppbw y la impurificación de la superficie mediante aniones, determinada con ayuda de la electroforesis por zonas capilares, estaba situada en valores más pequeños que 62 ppb de nitrato y 1 ppb de fluoruro.

40 Mediante la más alta resistencia mecánica de las barras compactas de silicio de los Ejemplos comparativos, el esfuerzo mecánico y el gasto en energía para el desmenuzamiento de estas barras de polisilicio eran manifiestamente más altos. Mediante el más alto esfuerzo mecánico se llega a una impurificación más alta de la superficie de los fragmentos producidos a partir de esto.

La impurificación de los fragmentos de los Ejemplos comparativos estaba situada por lo tanto en un valor manifiestamente más alto.

45 La suma de las impurezas metálicas superficiales estaba situada por encima de 100 ppbw. Estos fragmentos no se pueden emplear en la industria de los semiconductores o de los materiales fotovoltaicos sin una etapa de purificación adicional.

50 Con el fin de poder emplear los fragmentos en la industria de los semiconductores y de los materiales fotovoltaicos, los fragmentos se purifican en unos baños de ácidos tal como se describen en el estado de la técnica p.ej. en el documento US 6309467. De esta manera se llega a una impurificación de la superficie del material de fractura de polisilicio por medio de aniones. Determinados con ayuda de la electroforesis por zonas capilares, los valores de aniones después de una purificación están situados en valores mayores que 62 ppb de nitrato y 1 ppb de fluoruro.

REIVINDICACIONES

1. Barra de silicio policristalina, caracterizada porque ella tiene una sección transversal de barra con una proporción de superficie de 50 - 99 % de silicio puesta a disposición para la conducción de la electricidad y la barra tiene una resistencia a la flexión de 0,1 a 80 N/mm².
- 5 2. Barra de silicio de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque ella tiene una resistencia a la compresión de 1 a 100 N/mm² y una densidad aparente en el intervalo de 2,0 a 2,3 g/cm³ y una porosidad total de 0,01 a 0,2.
3. Barra de silicio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque ella contiene una capa de silicio que ha crecido según el proceso de Siemens con una estructura uniforme, conteniendo esta estructura poros, juntas rendijas, fisuras y grietas.
- 10 4. Material de fractura de polisilicio, producido a partir de una barra de silicio de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, con una distribución de tamaños de tamaños de fractura de 1 a 150 mm y una esfericidad de 0,7 a 1,0 y una relación de anchura a longitud situada en el intervalo de 0,7 a 1,0, caracterizado porque tiene una superficie con una suma de impurezas metálicas situada entre 1 y 12 ppbw y la superficie tiene menos que 62 ppb de nitrato y menos que 1 ppb de fluoruro.
- 15 5. Procedimiento para la producción de una barra de polisilicio de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que un caudal cuantitativo de un gas de reacción que contiene una mezcla de clorosilanos y de hidrógeno se introduce en un reactor, y un polisilicio muy puro se deposita junto a una barra de filamentos de silicio calentada por paso directo de la corriente eléctrica, estando formada la barra de filamentos a base de dos barras verticales y una barra horizontal y formando la barra horizontal un puente de unión entre las barras verticales, caracterizado porque
20 como mezcla de clorosilanos se emplea una mezcla de di- y triclorosilanos y el paso de la corriente eléctrica a través de la barra de filamentos se regula de tal manera que la barra de filamentos tiene una temperatura en el lado inferior del puente comprendida entre 1.300 y 1.413°C y la temperatura de los gases de reacción en el reactor se mide y de esta manera se ajusta de tal manera que ella sea a lo sumo de 650°C, y el caudal cuantitativo de la mezcla de clorosilanos se ajusta a su valor máximo en menos de 30 horas, de manera preferida en menos de 5 horas a partir
25 del comienzo de la aportación de la mezcla de clorosilanos.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura en el lado inferior del puente se mantiene constante en 1.400°C durante todo el período de tiempo de tratamiento de la carga.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6, caracterizado porque la cantidad de clorosilanos se aumenta en 15 horas hasta la cantidad máxima.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, 6 ó 7, caracterizado porque el caudal cuantitativo específico de clorosilanos está situado en el intervalo de 400 a 1.000, de manera preferida de 500 kg de clorosilanos por h por m² de superficie de la barra de filamentos de silicio.

Fig.1

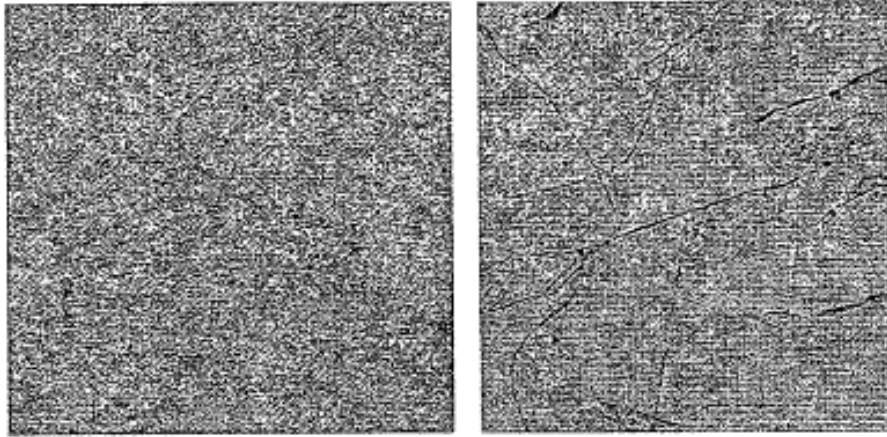


Fig. 2

