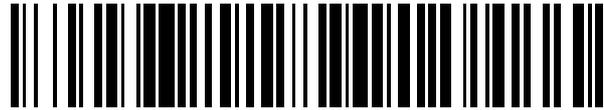


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 441**

51 Int. Cl.:

C01B 33/027 (2006.01)

C01B 33/029 (2006.01)

C01B 33/03 (2006.01)

C01B 33/035 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.08.2011** **E 11178373 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013** **EP 2426085**

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

30 Prioridad:

06.09.2010 DE 102010040293

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.10.2013

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)
Hanns-Seidel-Platz 4
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**HESSE, DR. KARL;
HÖBOLD, WILHELM;
WOLF, REINHARD y
HÄCKL, WALTER DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 427 441 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 producción de un silicio policristalino

Es objeto del invento un procedimiento para la producción de un silicio policristalino.

5 Un silicio policristalino (denominado abreviadamente: polisilicio) sirve como material de partida en el caso de la producción de un silicio monocristalino mediante un estiramiento en crisoles (procedimiento de Czochralski o CZ) o mediante una fusión por zonas (procedimiento de zona de flotación o FZ). Este silicio monocristalino es cortado en la forma de discos (obleas) y, después de un gran número de tratamientos mecánicos, químicos y químico-mecánicos, es utilizado en la industria de los semiconductores para la producción de unos elementos constructivos electrónicos (conocidos como chips).

10 En particular, sin embargo, un silicio policristalino se necesita en medida reforzada para producción de un silicio mono- o multicristalino mediante un procedimiento de estiramiento o de moldeado por colada, sirviendo este silicio mono- o multicristalino para la producción de celdas solares para la industria fotovoltaica.

15 El silicio policristalino, con frecuencia también denominado abreviadamente polisilicio, se produce usualmente mediante el proceso de Siemens. En este caso en un reactor en forma de campana ("reactor de Siemens") unas delgadas barras filamentosas a base de silicio se calientan por paso directo de la corriente eléctrica a su través y se introducen un gas de reacción, que contiene un componente que contiene silicio, e hidrógeno.

Junto a esto, es también conocido someter a unas pequeñas partículas de silicio en un reactor de capa turbulenta directa a la acción de un tal gas de reacción. El silicio policristalino producido en tal caso se presenta en la forma de un granulado (denominado poli granulado).

20 El componente que contiene silicio del gas de reacción es por regla general un monosilano o un halógenosilano de 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, de manera especialmente preferida de triclorosilano. Predominantemente se emplea SiH_4 o SiHCl_3 (triclorosilano, TCS) en mezcla con hidrógeno.

25 En el caso del proceso de Siemens las barras filamentosas se encajan usualmente en posición vertical en unos electrodos que se encuentran junto al fondo del reactor, a través de los cuales se efectúa la conexión con el abastecimiento de corriente eléctrica. En cada caso dos barras filamentosas están acopladas a través de un puente horizontal (asimismo a base de silicio) y forman un cuerpo de soporte para la deposición del silicio. Mediante el acoplamiento con un puente se genera la típica forma de U de los cuerpos de soporte, denominados también barras delgadas.

30 Junto a las barras calentadas y al puente se deposita un polisilicio muy puro, con lo que el diámetro de las barras crece en el transcurso del tiempo (por CVD = acrónimo de Chemical Vapour Deposition / deposición química desde la fase de vapor / deposición en fase gaseosa).

35 Por un lado, se pretende producir un polisilicio al precio más barato que sea posible. No obstante, también los requisitos de calidad por parte de los clientes se van haciendo cada vez más altos. Así, por otro lado, se pretende mantener pequeña la proporción de átomos ajenos tales como por ejemplo los de carbono y sustancias dopantes en el silicio policristalino. La pureza de los materiales de partida, tales como clorosilano e hidrógeno, desempeña en tal caso un cometido decisivo. En tal caso, en el estado de la técnica se intenta por un lado purificar estos materiales de partida antes de la deposición y protegerlos en todos los procesos sucesivos con respecto a nuevas impurificaciones.

40 La preparación del TCS se efectúa usualmente mediante reacción de un silicio metalúrgico con HCl en un reactor de capa turbulenta. Se ha mostrado que mediante una destilación se puede aumentar la pureza del TCS, compárese la cita de Lee P. Hunt en "Handbook of semiconductor technology" [Manual de la tecnología de los semiconductores], coordinado en edición por O'Mara, Herring y Hunt, ISBN 0-8155-1237-6, página 4, Fig. 2). Esto se basa en que el punto de ebullición del TCS está situado en aproximadamente 32 °C (a la presión normal) y de esta manera se diferencia considerablemente con respecto de los puntos de ebullición de la mayor parte de las impurificaciones indeseadas y de los productos secundarios tales como por ejemplo diclorosilano.

45 Además, es conocido separar las sustancias resultantes en forma de un gas de salida después de la deposición, tales como tetracloruro de silicio (STC) y HCl así como del TCS que no haya reaccionado e hidrógeno, purificarlas y a continuación aportar TCS e hidrógeno conjuntamente con una nueva cantidad de TCS e hidrógeno nuevamente a la deposición, compárese la cita de Leo. C Rogers in "Handbook of Semiconductor technology" [Manual de la

tecnología de los semiconductores], coordinado en edición por O'Mara, Herring y Hunt, ISBN 0-8155-1237-6, página 56, Fig. 6.

5 No obstante, los procedimientos de destilación no pueden resolver todos los problemas, puesto que algunas sustancias indeseadas, tales como iso-pentano, tienen un punto de ebullición similar al del TCS. Por consiguiente, no es posible una separación suficiente de estas sustancias con respecto del TCS.

En el documento de solicitud de patente europea EP 2 033 937 A2 se describe un procedimiento que fija el iso-pentano con cloro, con el fin de poderlo separar mejor de esta manera mediante una destilación fraccionada de TCS.

10 El documento EP 2 036 858 A2 describe la transformación de impurificaciones que contienen boro y fósforo con unas pequeñas cantidades de oxígeno y de aldehídos aromáticos, con el fin de aumentar los puntos de ebullición de las sustancias que contienen boro y fósforo. A continuación, se efectúa una separación mediante una destilación fraccionada.

El documento de solicitud de patente alemana DE 1 667 742 A1 divulga un procedimiento para la purificación de TCS mediante destilación, utilizándose una temperatura de destilación que es solo insignificamente más alta que el punto de ebullición del TCS.

15 También en el caso de la deposición de silicio se conocen unas medidas técnicas para evitar impurificaciones indeseadas del silicio.

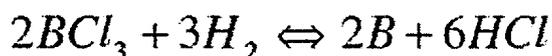
20 En el documento de patente alemana DE 1 222 481 B el gas de salida de un primer reactor de deposición se conduce a continuación directamente a un segundo reactor de deposición. La segunda deposición tiene un grado de pureza más grande. Con el fin de aumentar el rendimiento, en el caso del segundo proceso de deposición se añade adicionalmente a la mezcla un hidrógeno muy puro.

El procedimiento descrito en ese documento DE 1 222 481 B es sin embargo desventajoso, puesto que se necesitan dos instalaciones de deposición conectadas directamente una tras de otra, que deben de ser sincronizadas cronológicamente. La necesidad adicional de hidrógeno fresco (= de nueva aportación) es asimismo desventajosa.

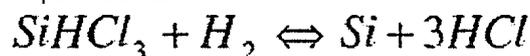
25 En el documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2008/0056979 A1, los gases de salida procedentes de un reactor de Siemens se conducen a un reactor de capa turbulenta. Los gases de salida procedentes del reactor de capa turbulenta pueden ser tratados de nuevo. También en el caso de este procedimiento se necesita una sincronización de los dos procesos de deposición conectados posteriormente.

30 A partir del documento DE 1 147 567 B es conocido un procedimiento que reduce la concentración de boro en el polisilicio, de tal manera que mediante que mediante la ley de acción de masas se reprime la deposición de boro a partir de BCl₃.

La reacción



debe de estar en este caso en competencia con



35 En virtud de la ley de acción de masas, una pequeña concentración de HCl desplaza el equilibrio hacia la derecha, lo cual conduce a que se deposite menos cantidad de boro. Una preponderancia de una u otra de las dos reacciones competitivas es influida además mediante la temperatura de deposición.

40 Es desventajoso el hecho de que la temperatura de ebullición constituye un decisivo parámetro de proceso al realizar la deposición.

Un modo de proceder tal como según el documento DE 1 147 567 B podría restringir la apropiada ventana del proceso y hacer inflexible al proceso global.

La misión del invento consistió en poner a disposición un procedimiento especialmente rentable para la producción de un polisilicio, que cumpla las futuras exigencias de pureza.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

Es esencial para el buen resultado del invento prever unos circuitos de hidrógeno separados para los reactores de deposición y controlar el circuito de hidrógeno de la primera deposición de tal manera que con él se pueda regular el flujo de TCS de la segunda deposición.

- 5 Los autores del invento han reconocido que un tal procedimiento es manifiestamente más barato en comparación con los procesos conocidos a partir del estado de la técnica y al mismo tiempo conduce a una reducción de las impurificaciones en el polisilicio.

10 Es especialmente ventajoso el hecho de que los parámetros de proceso esenciales de la deposición propiamente dicha no son influidos por ello y el procedimiento es por consiguiente muy flexible y apropiado para todas las especificaciones de productos.

A pesar de todos los esfuerzos para la elevación de la pureza de los gases del proceso no fue posible en el estado de la técnica mejorar apreciablemente la calidad del silicio depositado en lo que se refiere a la proporción de sustancias ajenas.

- 15 Tan solo la introducción de un segundo circuito de deposición completo, que es hecho funcionar con unos gases de salida purificados y controlados procedentes del primer circuito de deposición, condujo a la apertura de una brecha en lo que se refiere a la calidad y la rentabilidad.

El gas de salida procedente del proceso de deposición es en primer lugar condensado y a continuación purificado mediante una destilación, antes de que él pase a emplearse en un segundo proceso de deposición.

- 20 Los procedimientos del estado de la técnica, que conducen la corriente de gas de salida procedente de la primera deposición directamente a la segunda deposición, y que sincronizan para ello a los dos reactores de deposición, presentan, junto a un gasto aumentado, unas manifiestas mermas de calidad.

Conforme al invento el gas de salida procedente del primer proceso de deposición es condensado. Mediante una destilación se separa tetracloruro de silicio.

- 25 El hidrógeno no consumido es utilizado de nuevo conforme al invento, después de una purificación, en un proceso en circuito.

En el estado de la técnica, por el contrario, el gas de salida procedente del primer proceso de deposición era diluido con un hidrógeno muy puro, antes de que fuese aportado al segundo proceso de deposición.

Fue esencial para el buen resultado del invento prever dos circuitos de hidrógeno separados para ambos procesos de deposición.

- 30 Ambos circuitos de hidrógeno están separados entre ellos en lo que se refiere a los materiales.

Esto tiene la ventaja de que el consumo global de hidrógeno puede ser reducido manifiestamente.

Por otro lado se asegura que no se incorpore en el segundo proceso de deposición ningún tipo de impurificaciones mediante el hidrógeno.

- 35 Los autores del invento han comprobado que una mera purificación del hidrógeno para la utilización para el segundo proceso de deposición no es suficiente para esto.

El procedimiento conduce a un polisilicio que es especialmente pobre en impurificaciones.

De manera preferida, ambos reactores, que pasan a emplearse en el procedimiento, son unos reactores de Siemens.

- 40 Un polisilicio procedente del segundo proceso de deposición tiene en este caso una concentración de carbono más pequeña que 1 ppba (partes por mil millones en átomos).

Sin embargo, también es preferido que en el caso del segundo reactor se trate de un reactor de capa turbulenta.

Un polisilicio granular procedente del segundo proceso de deposición tiene una concentración de carbono más pequeña que 50 ppba. Al mismo tiempo la concentración de cloro es más grande que 5 ppmw (partes por millón en peso)..

5 De manera preferida se utiliza una FTIR (acrónimo de Fourier Transformed InfraRed Absorption = absorción de infrarrojos por transformada de Fourier) con el fin de medir la impurificación de carbono sustitutivo (Cs) en el silicio. Una descripción exacta del procedimiento se encuentra en el documento DE 10 2004 014 984 B4. Se indica en este caso que el límite de detección para unas mediciones múltiples tiene una magnitud menor que 2,9 ppba. Adicionalmente la norma SEMI F1391 puede ser aprovechada como descripción.

10 Si se aumenta el número de los puntos de medición, entonces por motivos estadísticos se puede indicar que el límite de detección para las mediciones múltiples tiene un valor de 1 ppba.

Para la determinación de las impurificaciones de los gases de proceso pasa a emplearse preferiblemente una CRDS.

La espectroscopia de anillo descendente en una cavidad (CRDS, acrónimo de Cavity Ring down Spectroscopy) es un método consagrado para medir impurificaciones pequeñísimas en un gas portador.

15 La CRDS mide la velocidad de absorción de una región de longitudes de onda y es ventajosa con respecto a la espectroscopia clásica, que mide la amplitud de absorción, puesto que el resultado es independiente totalmente con respecto de la amplitud irradiada. La CRDS se describe detalladamente en una publicación de Berden, Peeters y colaboradores (Int. Reviews in Physical Chemistry, 2000, Vol. 19, nº 4 565-607).

Estas mediciones se emplean de manera preferida en el circuito de hidrógeno.

20 **Ejemplos y Ejemplos comparativos**

Ejemplo comparativo 1

Después de la deposición de silicio en un proceso de Siemens, un segundo reactor de Siemens se hizo funcionar con el gas de salida que procedía del primer proceso, de un modo correspondiente al actual estado de la técnica.

25 Adicionalmente se aportó hidrógeno al segundo reactor de deposición, con el fin de aumentar el rendimiento en el segundo proceso de deposición.

En lo que se refiere a las impurificaciones (en particular de carbono) no se podía reconocer ninguna mejoría de la calidad. La concentración de carbono estaba situada en aproximadamente 5 ppba.

En un segundo ensayo de este primer Ejemplo comparativo, el segundo reactor fue reemplazado por un reactor de capa turbulenta.

30 En este caso se estableció una concentración de carbono en el polisilicio granular de aproximadamente 103 ppba.

Ejemplo comparativo 2

El procedimiento del Ejemplo comparativo 1 fue modificado de tal manera que el gas de salida resultante en la primera deposición era purificado y luego era aportado a un segundo reactor de deposición de Siemens.

35 También en este caso el grado de la contaminación por carbono en ambos reactores estaba situado en un mismo nivel (en aproximadamente 5 ppba).

Ejemplo 1

Sorprendentemente, tal solo la separación completa entre los procesos de deposición, incluyendo la separación entre los abastecimientos de hidrógeno, aportó la apertura de una brecha en la deseada mejoría de la calidad.

40 El nivel de impurificación con carbono del segundo reactor de deposición de Siemens estaba situado por debajo del límite de detección de 1 ppba y por consiguiente por debajo de un 25 % del que tenía el Ejemplo comparativo.

El proceso de deposición conectado posteriormente proporciona por consiguiente un silicio con la más alta calidad que se desea.

En lo sucesivo, el invento es explicado adicionalmente con ayuda de una figura.

La **Fig. 1** muestra esquemáticamente la estructura de un dispositivo apropiado para la realización del procedimiento.

Lista de los signos de referencia utilizados

- 1 Depósito de carga previa
- 5 **2_a, 2_b** Instalaciones de deposición de Siemens o de capa turbulenta.
- 3** Depósito de material condensado detrás del primer dispositivo de refrigeración.
- 4** Compresor
- 5** Depósito de material condensado detrás del segundo dispositivo de refrigeración
- 6** Filtro de adsorción.
- 10 **7** Depósito de material condensado después de la adsorción.
- 8** Dispositivo para la destilación.

El esquema de conexiones que se ha de utilizar de manera preferida comprende en lo esencial dos unidades separadas una de otra en lo que se refiere a los materiales, una deposición previa y una deposición principal.

La única excepción es la aportación de un TCS reciclado.

- 15 La primera unidad (de deposición previa) es alimentada por medio de la corriente de material **A**, que contiene un TCS purificado habitual, correspondiente al estado de la técnica.

Este TCS es aportado, en común con hidrógeno reciclado (corriente de material **B₁**) procedente de la primera unidad, a través de un depósito de carga previa **1**, a una instalación de deposición **2_a**.

Eventualmente se puede añadir adicionalmente hidrógeno fresco.

- 20 El silicio así obtenido (corriente de material **E**) corresponde al estado de la técnica.

El gas de salida procedente de la disposición de deposición **2_a** es refrigerado en un primer dispositivo de refrigeración y el material condensado es captado en un depósito de material condensado **3**.

- 25 Después de una compresión del gas de salida todavía no condensado, mediante el compresor **4**, se obtiene un material condensado después de un segundo dispositivo de refrigeración y se recoge en otro depósito (5) de material condensado.

El gas de salida que queda remanente es separado, a través de un filtro de adsorción, en hidrógeno y en otro material condensado.

El hidrógeno es aportado a través de la corriente de material **B₁** a la deposición **2_a**.

El material condensado es almacenado en el depósito **7** de material condensado.

- 30 Los contenidos de los depósitos **3**, **5** y **7** de materiales condensados son conducidos al dispositivo de destilación **8**, en el que se separa STC, que es evacuado a través de la corriente de material **C₁**.

El TCS purificado en la destilación es aportado a la corriente de material **D** de una segunda unidad (de deposición principal). Esta segunda unidad, con excepción de esta corriente de material de TCS, es independiente en lo que se refiere a los materiales con respecto de la primera unidad.

- 35 La segunda unidad es alimentada adicionalmente mediante un TCS reciclado a partir de esta unidad (corriente de material **G**) y mediante hidrógeno reciclado (corriente de material **B₂**).

Eventualmente, delante de la disposición de deposición **2_b**, se puede aportar adicionalmente hidrógeno fresco. El silicio así depositado (corriente de material **F**) es conforme al invento.

El gas de salida desde la disposición de deposición **2_b** es refrigerado en primer dispositivo de refrigeración y el material condensado es recogido en un depósito **3** de material condensado.

- 5 Después de una compresión del gas de salida todavía no condensado, se obtiene mediante un compresor **4** un material condensado después de un segundo dispositivo de refrigeración y se recoge en otro depósito **5** de material condensado.

El gas de salida que queda remanente es separado, a través de un filtro de adsorción **6**, en hidrógeno y en otro material condensado.

- 10 El hidrógeno es aportado a través de la corriente de material **B₂** a la instalación de deposición **2_b**.

El material condensado es almacenado en el depósito **7** de material condensado.

Los contenidos de los depósitos **3**, **5** y **7** de materiales condensados son aportados a la destilación **8**, en la que se separa STC, que es evacuado a través de la corriente de material **C₂**.

El TCS purificado en la destilación es aportado en la corriente de material **G** a una renovada deposición.

- 15 Cuando en el caso de la segunda deposición en la instalación de deposición **2_b** se trata de una deposición de un material granulado, lo cual es especialmente preferido, la concentración de carbono está situada en aproximadamente 30 ppba o más baja y por consiguiente en aproximadamente un 30 % del valor de comparación.

La concentración de cloro es mayor que 5 ppmw.

- 20 El invento se refiere por consiguiente también a un polisilicio granular con una concentración de carbono más pequeña o igual que 30 ppba y con una concentración de cloro más grande que 5 ppmw.

En las **Tablas 1** y **2** se recopilan los resultados de los Ejemplos y Ejemplos comparativos.

Tabla 1

Silicio policristalino procedente del proceso de Siemens

	Carbono [ppba]	Carbono [%]
Ejemplo comparativo 1	5	100
Ejemplo comparativo 2	5	100
Ejemplo 1	< 1	< 25
Ejemplo 2	< 1	< 25

25 **Tabla 2**

Polisilicio granular (capa turbulenta)

	Carbono [ppba]	Carbono [%]	Cloro [ppmw]
Ejemplo comparativo 1	102	100	40
Ejemplo 1	30	30	30

Ejemplo 2

- 30 De modo sorprendente, se ha mostrado que un sencillo análisis online (en línea) del circuito de hidrógeno después de la adsorción es muy bien apropiado para caracterizar por lo menos cualitativamente a la calidad de la deposición.

Un aumento del contenido de carbono en el TCS se correlaciona cronológicamente con el aumento de la cantidad de metano en el gas de salida, medido mediante una CRDS.

- 35 Así, por ejemplo, se pudo detectar una elevación del contenido de metano en el circuito de hidrógeno mediante una CRDS y de esta manera se pudieron desencadenar en un momento temprano unas medidas técnicas, con el fin de impedir la contaminación con carbono del silicio. Como medio desencadenador concreto de las medidas es

suficiente la medición de la desviación relativa de la impurificación medida (p. ej. con metano) con respecto de un valor medio formado en el curso del tiempo. Cuando, por ejemplo, el nivel de metano ha aumentado en más de un 30 % con respecto de un valor medio cronológico, se inician unas medidas técnicas.

5 Las medidas técnicas concretas consisten en cambiar las fuentes de TCS. Para esto, es necesario que cada deposición principal de múltiples deposiciones previas sea alimentada con TCS a través de un depósito de carga previa.

Cada deposición previa posee de manera preferida un propio puesto de medición mediante una CRDS. En el caso de cada deposición previa se determina de manera preferida la impurificación del hidrógeno.

10 La aportación del TCS en este depósito es interrumpida inmediatamente cuando en la respectiva deposición previa el valor medido relativo de metano sobrepasa un límite crítico (por ejemplo un 30 % del valor medio).

El TCS ahora superfluo puede ser utilizado por ejemplo para la deposición previa.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la purificación de un silicio policristalino, en el que, por introducción de unos gases de reacción que contienen un componente, que contiene silicio, e hidrógeno, se deposita silicio en unos reactores, en el que un material condensado purificado, procedente de un primer proceso de deposición en un primer reactor, se aporta a un segundo reactor, y se utiliza en un segundo proceso de deposición en ese segundo reactor, caracterizado porque el primer y el segundo reactores comprenden en cada caso un circuito de hidrógeno separado y el hidrógeno no consumido en los procesos de deposición se purifica en cada caso y se devuelve de retorno al correspondiente circuito de hidrógeno.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que a partir de un gas de salida del primer reactor se extrae hidrógeno, éste se investiga en cuanto a la existencia de impurificaciones y los resultados se utilizan para la regulación de las corrientes gaseosas en el segundo reactor.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que se investiga el hidrógeno en cuanto a impurificaciones mediante una espectroscopia de anillo descendente en una cavidad.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, en el que en el caso de ambos reactores se trata de unos reactores de Siemens y el silicio es depositado sobre unas barras filamentosas calentadas.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicaciones 1 hasta 3, en el que en el caso del segundo reactor se trata de un reactor de capa turbulenta y en este caso se deposita un silicio policristalino granular.
6. Silicio policristalino granular, caracterizado por una concentración de carbono que es más pequeña o igual que 30 ppba y por una concentración de cloro que es más grande o igual que 5 ppmw.
- 20 7. Silicio policristalino, caracterizado por un contenido de carbono menor que 1 ppba.

Fig. 1

