

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 944**

51 Int. Cl.:

C01B 33/02 (2006.01)

C01B 33/021 (2006.01)

C01B 33/035 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.01.2013 E 13151460 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2620411**

54 Título: **Fragmento de silicio policristalino pobre en sustancias dopantes**

30 Prioridad:

24.01.2012 DE 102012200992

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

02.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WOCHNER, HANNS DR.;
KILLINGER, ANDREAS DR. y
PECH, REINER DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 523 944 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

Fragmento de silicio policristalino pobre en sustancias dopantes

Es objeto del invento un fragmento de silicio policristalino pobre en sustancias dopantes.

5 A escala industrial el silicio en bruto se obtiene mediante la reducción del dióxido de silicio con carbono en un horno de arco eléctrico a unas temperaturas de aproximadamente 2.000 °C.

En este caso se obtiene el denominado silicio metalúrgico (Si_{mg} , en inglés "metallurgical grade" [de calidad metalúrgica]) con una pureza de aproximadamente 98-99 %.

10 Para usos en las industrias fotovoltaica y microelectrónica el silicio metalúrgico debe de ser purificado. Para esto, él es convertido químicamente con cloruro de hidrógeno gaseoso a 300-350 °C, dentro de un reactor de capa turbulenta, en un compuesto gaseoso que contiene silicio, por ejemplo triclorosilano. A continuación de esto siguen unas etapas de destilación, con el fin de purificar el compuesto gaseoso que contiene silicio.

Este compuesto gaseoso que contiene silicio, muy puro, sirve entonces como sustancia de partida para la producción de un silicio policristalino muy puro.

15 El silicio policristalino, con frecuencia denominado abreviadamente también polisilicio, es producido usualmente mediante el proceso de Siemens. En este caso, en un reactor en forma de campana ("reactor de Siemens") unas delgadas barras filamentosas constituidas a base de silicio son calentadas mediante el paso directo de la corriente eléctrica y se introduce un gas de reacción que contiene un componente con un contenido de silicio e hidrógeno.

20 El componente con un contenido de silicio del gas de reacción es por regla general un monosilano o un halógeno-silano con la composición general SiH_nX_{4-n} ($n = 0, 1, 2, 3; X = Cl, Br, I$). De manera preferida se trata de un clorosilano y de manera especialmente preferida del triclorosilano. Predominantemente el SiH_4 o el $SiHCl_3$ (triclorosilano, TCS) se emplean en una 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 situados junto al fondo del reactor, a través de los cuales se efectúa la conexión al sistema de abastecimiento de corriente eléctrica. En cada caso dos barras filamentosas están acopladas a través de un puente horizontal (asimismo constituido a base de silicio) y forman un cuerpo de soporte para la deposición de silicio. Mediante el acoplamiento con el puente se genera la típica forma de U de los cuerpos de soporte, que se denominan también barras delgadas.

Junto a las barras calentadas y junto al puente se deposita un polisilicio muy puro, con lo que el diámetro de la barra va creciendo con el tiempo (lo que se denomina CVD / deposición desde la fase gaseosa).

30 Después de haberse terminado la deposición, estas barras de polisilicio se transforman de modo usual mediante un tratamiento mecánico en unos fragmentos de diferentes clases de tamaños, se clasifican, eventualmente se someten a una limpieza química en húmedo y finalmente se empaquetan.

35 Un silicio policristalino sirve como material de partida en el caso de la producción de un silicio monocristalino mediante un estiramiento en crisoles (procedimiento de Czochralski o de CZ) o mediante una fusión por zonas (procedimiento de zona de flotación o de FZ).

En particular, sin embargo un silicio policristalino es necesario para la producción de un silicio mono- o multicristalino mediante un procedimiento de estiramiento o de moldeo por colada, sirviendo este silicio mono- o multicristalino para la producción de celdas solares destinadas a la industria fotovoltaica.

40 Puesto que las exigencias de calidad establecidas para un polisilicio se están haciendo cada vez más altas, son necesarias unas constantes mejoras de los procesos en lo que se refiere a las contaminaciones con metales o con sustancias dopantes. Hay que diferenciar la contaminación en la masa (en inglés "bulk") y la contaminación junto a la superficie de los fragmentos o trozos de barras de polisilicio.

45 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US2003/0159647 A1 divulga unos fragmentos de silicio policristalinos con unas impurificaciones presentes en una cantidad menor o igual que 0,06 ppba (partes por mil millones en átomos) de boro y menor o igual que 0,02 ppba de fósforo en la masa. Acerca de la contaminación junto a la superficie con sustancias dopantes, ese documento US2003/0159647 A1 no da ninguna información.

5 El documento de solicitud de patente europea EP1544167 A1 divulga un granulado de silicio policristalino, teniendo las partículas un tamaño de partículas que está comprendido entre 100 µm y 3.000 µm, un contenido de sustancias dopantes referidas al fósforo más pequeño que 300 ppta (partes por trillón en átomos), un contenido de sustancias dopantes referidas al boro más pequeño que 300 ppta y un contenido total referido a los metales Fe, Cr, Ni, Cu, Ti, Zn, y Na de menos que 50 ppbw (partes por billón en peso). Acerca de la contaminación junto a la superficie del granulado con sustancias dopantes, ese documento EP1544167 A1 no da ninguna información.

En las dos publicaciones mencionadas se citan solamente unas concentraciones de sustancias dopantes en la masa (en el documento US2003/0159647 A1) o unas concentraciones globales (en la masa y junto a la superficie, en el documento EP1544167 A1).

10 Es conocido que las etapas del proceso para la producción de un polisilicio, tales como el desmenuzamiento de las barras, tienen una cierta influencia sobre las impurificaciones superficiales con metales y sustancias dopantes.

15 El documento de solicitud de patente alemana DE 41 37 521 A1 describe un procedimiento para el análisis de la concentración de impurificaciones en unas partículas de silicio, que está caracterizado porque un silicio en forma de partículas se suministra a un recipiente hecho de silicio, el silicio en forma de partículas y el recipiente hecho de silicio se tratan para formar un silicio monocristalino en una zona de flotación y se determina la concentración de las impurificaciones que están presentes en el silicio monocristalino. Las concentraciones de boro, fósforo, aluminio y carbono en el recipiente hecho de silicio que se había utilizado se determinaron y proporcionan un valor de base reproducible.

20 Los valores de las concentraciones de boro, fósforo y carbono que se determinaron mediante el procedimiento de zona de flotación por medio de una FTIR (acrónimo de Fourier-Transform IR-Spektroskopie = espectroscopia de infrarrojos con transformada de Fourier) fueron corregidos en la proporción que procedía del recipiente hecho de silicio.

25 En esta solicitud se muestra también que la fragmentación de una barra de silicio policristalina conduce a una contaminación del silicio. Esto es hecho posible por el recurso de que unos fragmentos de silicio se añaden al recipiente hecho de silicio, se someten al procedimiento de zona de flotación y a continuación se investigan en lo que se refiere a impurificaciones. Puesto que es conocida la contaminación del material de base antes de la fragmentación, se puede sacar una conclusión acerca de la contaminación adicional que se genera mediante la fragmentación.

30 El documento DE 43 30 598 A1 divulga asimismo un procedimiento que hace posible sacar unas conclusiones acerca de la impurificación del silicio como consecuencia de los procesos de desmenuzamiento. Un bloque de silicio fue desmenuzado en pedazos. El pedazo de silicio fue sometido a continuación a un procedimiento de fusión por zonas y fue transformado en un monocristal. Desde el monocristal se separó por aserrado una oblea y se investigó mediante la fotoluminiscencia en lo que se refiere a la presencia de boro y fósforo. En comparación con el contenido promedio de boro y fósforo del bloque de silicio utilizado, se pone de manifiesto una elevación de la concentración de boro y fósforo, que entre otras cosas ha de ser atribuida al proceso de desmenuzamiento.

Las sustancias dopantes se analizan de acuerdo con la norma SEMI MF 1398 en un monocristal de FZ producido a partir del material policristalino (SEMI MF 1723). Alternativamente pasa a emplearse una FTIR a baja temperatura (SEMI MF 1630).

Los fundamentos del procedimiento de FZ se han descrito por ejemplo en el documento DE-3007377 A.

40 En el caso del procedimiento de FZ, una barra de reserva policristalina se funde gradualmente con ayuda de una bobina de alta frecuencia y el material líquido fundido se transforma en un monocristal inoculando con un cristal de inoculación monocristalino y subsiguientemente recristalizando. Al realizar la recristalización, el diámetro de los monocristales resultantes aumenta primeramente en forma cónica (formación de un cono) hasta que se alcance un diámetro final deseado (formación de una barra). En la fase de la formación de un cono el monocristal debe de ser también sustentado mecánicamente, con el fin de descargar al delgado cristal de inoculación.

En el estado de la técnica se emprendieron ciertamente unos esfuerzos para investigar la influencia de una etapa individual del proceso sobre una eventual contaminación de la superficie de un polisilicio con unas sustancias dopantes.

50 Hasta ahora, sin embargo, no se ha conseguido reducir manifiestamente la cantidad de las sustancias dopantes junto a la superficie de un polisilicio, aun cuando es conocido que las sustancias dopantes influyen sobre las propiedades físicas del material.

A partir de la problemática que se ha descrito se estableció el planteamiento de la misión del invento.

La misión del invento es resuelta mediante un fragmento de silicio policristalino con una concentración de 1-50 ppta de boro y 1-50 ppta de fósforo junto a la superficie.

De manera preferida, la concentración de boro junto a la superficie es de 1-30 ppta, y de manera especialmente preferida es de 1-20 ppta.

5 De manera preferida, la concentración de fósforo junto a la superficie es de 1-25 ppta, y de manera especialmente preferida es de 1-20 ppta.

De manera preferida, la impurificación superficial con arsénico es de 0,01-10 ppta, de manera especialmente preferida es de 0,01-5 ppta, y de manera muy especialmente preferida es de 0,01-2 ppta.

10 De manera preferida, la impurificación superficial con aluminio es de 0,01-10 ppta, de manera especialmente preferida es de 0,01-5 ppta y de manera muy especialmente preferida es de 0,01-2 ppta.

15 Las impurificaciones con sustancias dopantes de la superficie de un silicio policristalino se pueden determinar investigando a dos barras de silicio policristalinas producidas por deposición en un reactor de Siemens, a una de las barras inmediatamente después de la deposición, en lo que se refiere a la existencia de impurificaciones con sustancias dopantes (en la masa y en la superficie) mientras que la segunda barra pasa a través de las instalaciones, en las que la barra es transformada, y después de su paso a través de las instalaciones es asimismo investigada en lo que se refiere a las impurificaciones con sustancias dopantes (en la masa y en la superficie). Puesto que a las dos barras se les puede asignar el mismo nivel de impurificaciones en la masa, por medio de la diferencia entre las dos impurificaciones determinadas se puede determinar también la impurificación superficial que es causada por las etapas de tratamiento ulterior, tales como las de desmenuzamiento, purificación, transporte y empaquetamiento. Esto puede ser asegurado por lo menos cuando la barra y la barra hermana habían sido depositadas sobre un mismo cuerpo de soporte en forma de U.

20 Alternativamente, se puede utilizar el procedimiento que se ha descrito en el documento DE 41 37 521 A1. Para ello, unos pequeños fragmentos, que se habían producido a partir de una barra de silicio policristalina, se introducen en un recipiente hecho de silicio y se tratan con el recipiente hecho de silicio para formar un monocristal. En este caso, no obstante, de las impurificaciones globales determinadas se pueden restar las concentraciones en la masa y la contaminación del recipiente hecho de silicio.

25 Las sustancias dopantes (B, P, As, Al) son analizadas mediante la fotoluminiscencia en el marco del invento de acuerdo con la norma SEMI MF 1398 en un monocristal de FZ producido a partir del material policristalino (normas SEMI MF 1723).

30 De la barra monocristalina producida mediante el procedimiento de FZ a partir de una barra de silicio policristalina o a partir de fragmentos de silicio policristalinos producidos se corta un disco (una oblea), se ataca químicamente con HF/HNO₃, se enjuaga con 18 MOHm de agua y se seca. Con este disco se llevan a cabo las mediciones de la fotoluminiscencia.

De manera preferida las concentraciones de sustancias dopantes en la masa son:

- 35
- para el fósforo de 1-20 ppta, de manera especialmente preferida de 1-10 ppta;
 - para el boro de 1-10 ppta, de manera especialmente preferida de 1-5 ppta
 - para el arsénico de 1-10 ppta, de manera especialmente preferida de 1-5 ppta.

Estos valores son determinados mediante la pureza del gas de reacción al realizar la deposición. El modo en que se produce la pureza necesaria del gas de reacción se explicará posteriormente.

40 De manera preferida el fragmento de silicio policristalino tiene además de ello una superficie atacada químicamente.

De manera preferida el fragmento de silicio policristalino tiene una concentración de metales junto a la superficie de menos que 200 pptw (10-200 pptw), de manera especialmente preferida de 10-100 pptw.

Los metales abarcan Na, K, Ca, Mg, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Br, Sr, Zr, Mo, Cd, In, Sn, Ba y Pt.

45 De manera preferida, las impurificaciones superficiales son: con Fe de 1-40 pptw, con Cr de 0,1-5 pptw, con Cu de 0,1-5 pptw, con Na de 1-30 pptw, con Ni de 0,1-5 pptw, con Zn de 0,1-10 pptw, con Ti de 0,1-10 pptw y con W de 0,1-10 pptw.

De manera preferida la impurificación superficial con Ca es de 0,1-10 pptw, de manera especialmente preferida de 0,1-5 pptw, y de manera muy especialmente preferida de 0,1-1 pptw.

La impurificación superficial con Fe es de manera preferida de 1-20 pptw.

5 La determinación de los metales presentes en la superficie se efectúa en el marco del invento de acuerdo con la norma ASTM F 1724-96 por desprendimiento químico desde la superficie del silicio y por subsiguiente análisis de la solución desprendida mediante una ICPMS (acrónimo de inductively coupled plasma mass spectrometry = espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente).

10 Los valores para las concentraciones de sustancias dopantes y de metales en la superficie que se han indicado para el fragmento de silicio policristalino son válidos independientemente del tamaño de fractura, que es definido como la más larga distancia entre dos puntos sobre la superficie de un fragmento de silicio (= longitud máxima):

- Tamaño de fractura 0 en mm: aproximadamente de 0,5 a 5
- Tamaño de fractura 1 en mm: aproximadamente de 3 a 15
- Tamaño de fractura 2 en mm: aproximadamente de 10 a 40
- 15 • Tamaño de fractura 3 en mm: aproximadamente de 20 a 60
- Tamaño de fractura 4 en mm: aproximadamente > 45

Los valores precedentemente mencionados para las concentraciones de metales se pueden conseguir solamente mediante una limpieza de los fragmentos de silicio policristalinos como seguidamente se va a describir en el apartado c).

Producción del fragmento de silicio policristalino conforme al invento

20 a) Deposición de un silicio policristalino en un reactor de Siemens

Un silicio policristalino es depositado sobre unas barras delgadas de silicio calentadas, utilizándose como gas de reacción un componente que contiene silicio junto con hidrógeno. De manera preferida, en el caso del componente que contiene silicio se trata de un clorosilano, de manera especialmente preferida del triclorosilano.

25 La deposición se efectúa de acuerdo con el estado de la técnica, remitiéndose p.ej. al documento WO 2009/047107 A2.

Con el fin de reducir las impurificaciones del componente que contiene silicio del gas de reacción con unas sustancias dopantes tales como boro y fósforo, se conocen diferentes procedimientos.

30 El documento de solicitud de patente alemana DE 10 2007 014 107 A1 describe un procedimiento realizado por destilación. En el documento de solicitud de patente europea EP 2 036 858 A2 se reivindica un procedimiento en el que unos clorosilanos que contienen boro y fósforo se ponen en contacto con el compuesto formador de complejos benzaldehído y con oxígeno. De acuerdo con el documento DE 10 2008 054 537 el contenido de boro en unos clorosilanos se disminuye mediante puesta en contacto con unos agentes adsorbentes exentos de agua.

35 A este respecto, se remite también a la solicitud de patente alemana no publicada con anterioridad que tiene el número de expediente 102011003453.6 al que aquí se hace referencia en su pleno alcance. En este caso unos compuestos de boro que hierven a bajas temperaturas se derivan mediante unas corrientes de cabeza que contienen DCS (acrónimo de diclorosilano) enriquecido con boranos y unos compuestos de boro que hierven a más altas temperaturas se derivan mediante una corriente de sumidero enriquecida con boranos, que contiene unos compuestos que hierven a altas temperaturas, procedentes de las columnas de destilación. El procedimiento es apropiado para reducir los contenidos de boro y de fósforo hasta el orden de magnitud de las ppb (partes por mil millones).

40 Por lo tanto es especialmente preferido utilizar los clorosilanos, tan solo después de una tal etapa de destilación, para la deposición de un silicio policristalino. Solamente de esta manera se pueden establecer los valores de concentraciones en la masa precedentemente mencionados, para P de 1-20 ppta, para B de 1-10 ppta y para As de 1-10 ppta. En este caso hay que señalar que no se incorporan en el polisilicio todas las sustancias dopantes que
45 están contenidas en el gas de reacción. Una parte de las sustancias dopantes se evacua desde el reactor de deposición a través de unos gases de escape.

b) Desmenuzamiento del silicio policristalino

Después de la deposición en el reactor de Siemens las barras de silicio se sacan del reactor.

Antes de que este polisilicio se pueda utilizar en el procedimiento de cristalización, se le debe desmenuzar. En el proceso de producción de un silicio purísimo es necesario en diferentes etapas del proceso machacar unas barras de silicio con diferentes secciones transversales y longitudes, con el fin de incorporar a éstas como material de partida en forma de trozos de barras o fragmentos (en inglés chips, chunks = astillas y pedazos) directamente en otras etapas de producción, o después de unos procesos de molienda que siguen a esto.

Para la producción del fragmento de silicio conforme al invento se efectúa en primer término un desmenuzamiento previo de la barra de polisilicio. Para esto se utiliza un martillo hecho a base de un material de trabajo con escasa abrasión, p.ej. un metal duro. Un mango de martillo se compone de un material sintético, que contiene menos que 10 ppbw de B, P y As. El material sintético que se utiliza en este contexto es escogido entre uno o varios elementos del conjunto que se compone de un polipropileno, un polietileno, un PU (poliuretano) y un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

El desmenuzamiento previo se efectúa sobre una mesa de trabajo que tiene una superficie, que de manera preferida se compone de un material sintético con escaso desgaste o de silicio. El material sintético utilizado contiene menos que 10 ppbw de B, P y As. Éste se escoge entre uno o varios elementos del conjunto que se compone de un polipropileno, un polietileno, un PU y un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

El silicio debería cumplir, en lo que se refiere a las concentraciones de las sustancias dopantes, las siguientes condiciones: fósforo de 1-20 ppta, boro de 1-10 ppta, arsénico de 1-10 ppta.

A continuación se efectúa un desmenuzamiento del polisilicio previamente desmenuzado hasta el deseado tamaño objetivo tamaño de fractura 0, 1, 2, 3 ó 4.

El desmenuzamiento se efectúa mediante una machacadora, p.ej. mediante una machacadora de mandíbulas.

Una tal machacadora se describe por ejemplo en el documento EP 338 682 A2.

A continuación, el silicio machacado se clasifica por medio de un tamiz mecánico en tamaños de fractura, estando revestido el tamiz mecánico con un material sintético o con silicio. El material sintético utilizado contiene menos que 10 ppbw de B, P y As. El material sintético utilizado en tal caso se escoge entre uno o varios elementos del conjunto que se compone de un polipropileno, un polietileno, un PU y un poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

El silicio debería cumplir en lo que se refiere a las concentraciones de las sustancias dopantes, las siguientes condiciones: fósforo de 1-20 ppta, boro de 1-10 ppta, arsénico de 1-10 ppta.

Ambas instalaciones, tanto la mesa de trabajo y el martillo para efectuar el desmenuzamiento previo, como también la machacadora se encuentran dentro de un espacio limpio de la clase más pequeña o igual que 10.000.

De manera preferida, las instalaciones se encuentran dentro de un espacio limpio de la clase 100 o mejor (de acuerdo con la norma US FED STD 209E, reemplazada por la norma ISO 14644-1).

En el caso de la clase 100 (ISO 5) pueden estar contenidas como máximo 3,5 partículas con un diámetro de como máximo 0,5 µm por litro.

En el espacio limpio se utilizan exclusivamente unos filtros para espacios limpios con una membrana de PTFE. Hay que asegurarse de que los filtros estén exentos de boro.

El filtro para espacios limpios debería estar constituido de la siguiente manera:

Él ha de comprender un marco no deformable, que desprenda poca cantidad de partículas, constituido preferiblemente a base de madera, p.ej. de madera contrachapada, o a base de aluminio.

El filtro comprende por lo demás un tejido de sustentación, que se compone de tres capas. Una capa superior y otra inferior se componen de PE + PET. En el caso de la capa central se trata de un PTFE.

Es importante que el contenido de boro en el PTFE de la capa central del tejido de sustentación sea menor que 10 mg/kg. El tejido de sustentación está pegado con el marco.

El contenido de boro en el pegamento, en cuyo caso se trata de manera preferida de un poli(acetato de vinilo), debe de ser más pequeño que 10 mg/kg.

El contenido de fósforo en el pegamento debe de ser más pequeño que 50 mg/kg.

El contenido de antimonio en el pegamento es de manera preferida asimismo más pequeño que 10 mg/kg.

- 5 El contenido de boro y el de fósforo en el tejido de sustentación deben de ser más pequeños que 10 mg/kg.

El contenido de antimonio en el tejido de sustentación (tres capas de PE + PET & PTFE) es de manera preferida más pequeño que 50 mg/kg.

- 10 De manera preferida, en el espacio limpio está implementado un sistema de ionización, con el fin de neutralizar mediante una ionización activa del aire a las cargas electrostáticas. Los ionizadores mezclan al aire del espacio limpio con unos iones de tal manera que las cargas eléctricas estáticas son descompuestas en aisladores y conductores no puestos a tierra.

- 15 Para el revestimiento de las partes y piezas metálicas en la machacadora se utiliza por lo menos un material sintético, que se escoge entre uno o varios elementos del conjunto que se compone de un polipropileno, un polietileno, un PU y un PVDF, conteniendo el revestimiento de la machacadora menos que 100 ppbw de boro, menos que 100 ppbw de fósforo y menos que 10 ppbw de arsénico.

c) Limpieza de los fragmentos de silicio policristalinos

Opcionalmente los fragmentos son limpiados.

- 20 Con este fin, los fragmentos de polisilicio se lavan en un proceso de limpieza previa en por lo menos una etapa con una solución de limpieza oxidante, se lavan en un proceso de limpieza principal en otra etapa más con una solución de limpieza, que contiene ácido nítrico y ácido fluorhídrico, y se lavan en un proceso de hidrofiliación en todavía otra etapa más con un líquido de limpieza oxidante.

La limpieza previa se efectúa de manera preferida mediante una mezcla de HF/HCl/H₂O₂. La hidrofiliación de la superficie de silicio se efectúa de manera preferida mediante una mezcla de HCl/H₂O₂.

- 25 La instalación de limpieza se encuentra dentro de un espacio limpio de la clase más pequeña o igual que 10.000, de manera preferida en un espacio limpio de la clase 100 o mejor.

En el espacio limpio se utilizan exclusivamente unos filtros para espacios limpios con una membrana de PTFE, con una estructura y una composición tal como las que se han descrito en el apartado b) de desmenuzamiento del silicio policristalino.

- 30 Para el revestimiento de las cubas de ataque químico y de las conducciones tubulares se debe de utilizar por lo menos un material sintético que está escogido entre uno o varios elementos del conjunto que se compone de un polipropileno, un polietileno, un PU y un PVDF, que contiene menos que 100 ppbw de boro, además de ello menos que 100 ppbw de fósforo y de manera preferida también menos que 10 ppbw de arsénico.

En el caso de los ácidos que se utilizan en el proceso de limpieza, tales como p.ej. HF, HCl y HNO₃, hay que prestar atención a que éstos contengan menos que 10 ppbw de boro y además de ello menos que 500 ppbw de fósforo.

- 35 De manera preferida los ácidos contienen menos que 50 ppbw de arsénico.

- 40 Con el fin de asegurar la utilización de unos ácidos pobres en sustancias dopantes se vigilan a este respecto los contenidos de sustancias dopantes de los ácidos de la limpieza previa y de la principal y de la hidrofiliación. Para esto, antes de cada uno de los procesos de limpieza se comprueban los contenidos de boro, fósforo y arsénico. En el caso de que se sobrepasen los valores de las concentraciones que más arriba se han mencionado, los ácidos son recambiados o se añade dosificadamente un ácido de nueva aportación a las cubas de limpieza, con el fin de asegurar que estén contenidos en los ácidos menos que 10 ppbw de boro y menos que 500 ppbw de fósforo.

Después del proceso de limpieza el polisilicio es secado, siendo conducida una corriente de aire con una temperatura de 20 a 120°C a través de un filtro con una membrana de PTFE y siendo dirigida luego hacia una cubeta de tratamiento que contiene polisilicio, con el fin de secar a éste.

De manera preferida, en el caso del filtro se trata de un filtro limpiísimo de la clase de espacio limpio 100 o mejor. Éste tiene de manera preferida una estructura y una composición tales como las que se han descrito en el apartado b) de desmenuzamiento del silicio policristalino.

5 El filtro no debe componerse en ninguna circunstancia a base de fibras de vidrio, toda vez que éstas pueden contener más de 10 % en peso de boro.

De manera preferida, el dispositivo comprende un filtro preliminar a base de unas esterillas de material sintético sin ninguna proporción de fibras de vidrio.

d) Empaquetamiento de los fragmentos de silicio policristalinos

10 Después de la limpieza o respectivamente directamente después del desmenuzamiento (en el caso de que no se efectúe ninguna limpieza) los fragmentos de polisilicio son empaquetados.

Para eso se usan unos guantes a base de un polietileno muy puro o a base de un PU.

El material, a base del que están compuestos los guantes, debe de contener menos que 100 ppbw de boro, menos que 100 ppbw de fósforo y menos que 10 ppbw de arsénico.

15 Tales guantes son usados idealmente en todas las etapas manuales de manipulación (en inglés "handling"), que son necesarias en el marco de la producción del fragmento de silicio conforme al invento.

Hay que evitar la utilización de unos materiales reforzados con fibras de vidrio en el caso de los guantes.

Los fragmentos de polisilicio son empaquetados dentro de bolsas de PE (polietileno), de manera preferida dentro de dobles bolsas de PE.

Ejemplos

20 Ejemplo 1 – Producción de un polisilicio fracturado impurificado, pobre en sustancias dopantes

Sobre una mesa de trabajo que tiene unas superficies laterales a base de un material sintético (con unos contenidos de B, P, As < 10 ppbw) se desmenuzó una barra de silicio policristalina mediante un martillo a base de un metal duro con un mango a base de un material sintético (con B, P, As < 10 ppbw).

25 La superficie de la plancha de trabajo de la mesa de trabajo se componía de silicio. El silicio tiene en lo que se refiere a las concentraciones de sustancias dopantes, los siguientes valores: fósforo como máximo 10 ppta, boro como máximo 5 ppta, arsénico como máximo 5 ppta.

La mesa de trabajo se encontraba en un espacio limpio de la clase 10.000 con unos filtros para espacios limpios que estaban provistos de unas membranas de PTFE, de manera preferida con unos filtros tales como los que se han descrito en el apartado b) de desmenuzamiento del silicio policristalino.

30 La manipulación manual de la barra se efectuaba mediante unos guantes hechos a base de un PE muy puro con menos que 100 ppbw de boro, menos que 100 ppbw de fósforo y menos que 10 ppbw de arsénico.

Junto a la parte lateral de la mesa de trabajo se colocó una barra policristalina con una longitud de 10 a 20 cm que tenía un diámetro de 1,6 cm durante 10 minutos. Este período de tiempo corresponde a la duración media de permanencia del material sobre la mesa de trabajo hasta que sea empaquetado en las bolsas de PE.

35 Después de 10 minutos esta barra policristalina fue empaquetada y a continuación analizada en lo que se refiere a impurificaciones con sustancias dopantes.

Esto se llevó a cabo para 12 barras de silicio policristalinas #1-#12.

Otras 12 barras de silicio policristalinas #13-#24 se condujeron a través de la machacadora, sin desmenuzarlas, con lo que ellas, sin embargo, estaban sometidas al entorno de la machacadora.

40 La machacadora se encontraba dentro de un espacio limpio de la clase 10.000.

En el espacio limpio se utilizaron exclusivamente unos filtros para espacios limpios con una membrana de PTFE (filtros de PTFE exentos de boro), tal como los que se han descrito dentro del apartado b) de desmenuzamiento del silicio policristalino.

5 Para revestir a las partes y piezas metálicas en la machacadora se utilizaron un polipropileno y un polietileno, que contienen a lo sumo aproximadamente 90 ppbw de boro, a lo sumo aproximadamente 90 ppbw de fósforo y a lo sumo aproximadamente 8 ppbw de arsénico.

Después de haber pasado por la machacadora estas barras policristalinas #13-#24 fueron empaquetadas y a continuación analizadas en lo que se refiere a impurificaciones con sustancias dopantes.

10 Cada una de las 24 barras policristalinas tiene una barra hermana, que simultáneamente había sido depositada en las mismas condiciones sobre un cuerpo de soporte en forma de U dentro de un reactor de Siemens. Después de la deposición, el cuerpo de soporte en forma de U fue sacado del reactor, el puente fue separado, de manera tal que se obtuvieron en cada caso una barra y una barra hermana. La barra hermana fue empaquetada directamente después de la deposición en una bolsa de PE y fue investigada en lo que se refiere a impurificaciones con sustancias dopantes.

15 Puesto que ambas barras, la barra y la barra hermana habían sido depositadas en las mismas condiciones sobre el mismo cuerpo de soporte en forma de U, ellas tenían después de la deposición el mismo nivel de impurificaciones.

La barra policristalina, que había sido colocada durante el desmenuzamiento sobre la mesa de trabajo o respectivamente que había sido conducida a través de la machacadora fue sometida sin embargo a continuación al entorno de los procesos de desmenuzamiento y de esta manera resultó eventualmente contaminada.

20 Se pudo mostrar que la contaminación adicional podía ser restringida a un nivel extremadamente bajo mediante las medidas técnicas tales como la de trabajar en un espacio limpio con unos filtros especiales para espacios limpios, revestir con un material sintético a las partes y piezas de acero de la herramienta de desmenuzamiento así como manipular con unos guantes de PE muy limpios.

25 La **Tabla 1** muestra las impurificaciones superficiales determinadas para el **Ejemplo 1**, con boro, fósforo, aluminio y arsénico en la barra de silicio.

Éstas fueron determinadas para cada una de las 24 barras por formación de la diferencia entre las impurificaciones de la barra que había sido depositada sobre la mesa de trabajo o respectivamente de la que había sido conducida adicionalmente a través de la machacadora y las impurificaciones de la barra hermana correspondiente a ella.

30 Estos resultados pudieron ser reproducidos también en la barra policristalina previamente desmenuzada mediante el martillo con el método de medición alternativo del estiramiento de manguitos o envolturas.

Para esto, los fragmentos de silicio previamente desmenuzados mediante el martillo fueron desmenuzados adicionalmente hasta los tamaños de fractura 0 y 1.

Tabla 1

	B en ppta	P en ppta	Al en ppta	As en ppta
#1	11	43	0,7	0,3
#2	4	46	0,6	0,9
#3	9	21	0,4	0,6
#4	18	27	0,3	1,3
#5	11	16	0,6	2
#6	15	4	< 0,6	2
#7	11	5	< 0,1	< 0,1
#8	12	24	< 0,1	1
#9	2	11	8	< 0,1
#10	18	2	< 0,1	2
#11	47	13	< 0,11	2
#12	28	3	< 0,11	6
#13	33	15	1	2
#14	26	5	< 0,1	1
#15	17	21	< 0,1	1
#16	20	17	< 0,1	2
#17	29	< 1	< 0,1	< 0,1
#18	21	5	< 0,1	< 0,1
#19	31	6	5	8
#20	38	2	0,3	3
#21	29	17	1	5
#22	39	44	< 0,1	8
#23	4	11	< 0,1	7
#24	24	26	2	2

5 El desmenuzamiento se efectuó de nuevo mediante una machacadora tal como la que se ha descrito con anterioridad, que se encontraba dentro de un espacio limpio de la clase 10.000. Para revestir a las partes y piezas metálicas de la machacadora se utilizaron un polipropileno y un polietileno que contenían a lo sumo aproximadamente 90 ppbw de boro, a lo sumo aproximadamente 90 ppbw de fósforo y a lo sumo aproximadamente 8 ppbw de arsénico. En el espacio limpio se utilizaron exclusivamente unos filtros para espacios limpios con una membrana de PTFE (filtro de PTFE exento de boro).

10 El silicio desmenuzado hasta los tamaños de fractura 0 y 1 fue suministrado a cinco recipientes de silicio y tratado para formar cinco barras de FZ.

De éstas se separó en cada caso un disco, se atacó químicamente con una mezcla de HF/HNO₃, se enjuagó con 18 MOHm de agua y se secó. En los discos se llevaron a cabo unas mediciones de la fotoluminiscencia.

De los valores determinados se restaron las concentraciones en la masa conocidas para el boro y el fósforo.

La **Tabla 2** muestra los valores en ppta que se establecen para las concentraciones de boro y de fósforo.

15 Se pone de manifiesto en primer lugar una buena coincidencia de los resultados de ambos métodos de medición.

Por lo demás se pone de manifiesto que mediante el desmenuzamiento de la barra mediante la machacadora no sube el nivel de impurificaciones con sustancias dopantes superficiales en comparación con el desmenuzamiento previo con el martillo.

Esto demuestra que el tratamiento mecánico, es decir el tratamiento con un martillo o el desmenuzamiento en una machacadora, no tiene de por sí ninguna influencia esencial sobre el contenido de sustancias dopantes superficiales.

5 Esto se encuentra en concordancia con los resultados expuestos en la Tabla 1. Tampoco en este caso se muestra ninguna modificación esencial en el caso de las barras que habían sido conducidas adicionalmente a través de la machacadora.

Se influye esencialmente sobre la limpieza superficial en lo que se refiere a sustancias dopantes por medio del revestimiento de las partes y piezas metálicas, las condiciones en los espacios limpios y la manipulación.

El método de medición a través de una barra hermana usada como referencia es preferido en el marco del invento.

10

Tabla 2

	B en ppta	p en ppta
#1	20	6
#2	29	16
#3	31	22
#4	37	17
#5	12	9

Ejemplo 2 – Producción de un polisilicio fracturado limpiado pobre en sustancias dopantes

15 Una barra de polisilicio fue desmenuzada (desmenuzamiento previo con un martillo y desmenuzamiento mediante una machacadora a un tamaño de fractura 4).

En tal caso pasaron a emplearse unas herramientas de acero. En este contexto se hace referencia en su pleno alcance al documento de solicitud de patente de los EE.UU. US2010/0001106 A1. Es conocido que las impurificaciones que resultan en tales casos pueden eliminarse con facilidad en una subsiguiente etapa de limpieza.

20 5 kg de un polisilicio fracturado [del alemán "Polybruch"] en el tamaño de fractura 4 fueron tratados en una cubeta de tratamiento en un proceso químico en húmedo de tres etapas. La limpieza previa y la limpieza principal se efectuaron en unos circuitos de ácidos dispuestos por separado.

25 a) Limpieza previa en un agente decapante
limpiar durante 20 min en una mezcla constituida a base de 5 % en peso de HF, 8 % en peso de HCl, 3 % en peso de H₂O₂ a una temperatura de 22 °C
desgaste del material: 0,02 µm

b) Enjuague con un agua purísima de 18 MOHM durante 5 minutos a 22 °C

30 c) Limpieza principal: atacar químicamente durante 5 min a 8 °C
con una mezcla de HF/HNO₃ con 6 % en peso de HF, 55 % en peso de HNO₃ y 1 % en peso de Si;
desgaste causado por el ataque químico: aproximadamente 30 µm

d) Enjuague durante 5 min con un agua purísima caliente a 22 °C de 18 MOHM

e) Hidrofilación durante 5 min en un agua caliente a 22 °C, que está saturada con 20 ppm de ozono

35 f) Desecación durante 60 min con un aire purísimo de la clase 100 a 80 °C con un filtro de PTFE exento de boro (la estructura y la composición son tal como se han descrito dentro del apartado b) de desmenuzamiento del silicio policristalino)

g) Enfriamiento con un aire purísimo a 22 °C con un filtro de PTFE (la estructura y la composición son tal como se han descrito dentro del apartado b) de desmenuzamiento del silicio policristalino)

h) Empaquetamiento a mano del polisilicio mediante un guante de PE dentro de una bolsa de PE muy limpia.

Todos los materiales sintéticos utilizados tenían en cada caso unos contenidos de boro, fósforo y arsénico más pequeños que 10 ppbw.

5 Los ácidos inorgánicos HCl, HF y ácido nítrico que se utilizaron contenían como máximo 10 ppbw de boro, 500 ppbw de fósforo y 50 ppbw de arsénico.

10 Por lo demás, 27 barras de silicio policristalinas, que tenían unas longitudes en cada caso de 10 a 20 cm y un diámetro en cada caso de 1,6 cm, se sometieron de una manera análoga a la del Ejemplo 1 a las condiciones del desmenuzamiento previo y del tratamiento con una machacadora, pasando a emplearse, diferenciándose del Ejemplo 1, unas herramientas de acero de acuerdo con el documento US2010/0001106 A1. Las barras fueron colocadas en cada caso sobre una mesa de trabajo mientras que sobre ésta una barra era desmenuzada mediante un martillo. Además de esto, las barras fueron conducidas a través de la machacadora sin llevar a cabo ningún desmenuzamiento.

A continuación estas barras fueron sometidas al tratamiento de acuerdo con las etapas a) hasta g).

15 Finalmente, las barras fueron empaquetadas en cada caso mediante un guante de PE dentro de una bolsa de PE muy limpia.

20 Estas barras fueron investigadas en lo que se refiere a impurificaciones con sustancias dopantes. Como referencia sirvió de nuevo una barra hermana que no había sido tratada, procedente de la misma tanda de deposición. En cada caso dos barras filamentosas habían sido acopladas durante la deposición a través de un puente horizontal y formaron un cuerpo de soporte para la deposición de silicio. Después de una deposición resultaron después de la separación del puente en cada caso dos barras: una barra y una barra hermana.

Se pudo mostrar que la limpieza de acuerdo con las etapas a) hasta h) y el empaquetamiento después de la etapa h) conduce a unos valores, todavía mejores en comparación con los del Ejemplo 1, para las impurificaciones superficiales con sustancias dopantes. El desmenuzamiento previo y el machaqueo tuvieron lugar en las mismas condiciones.

25 La **Tabla 3** muestra las impurificaciones superficiales con boro, fósforo, aluminio y arsénico que se determinaron para el **Ejemplo 2**.

Los valores se establecen en cada caso mediante la formación de una diferencia: impurificaciones (en la barra tratada) menos las impurificaciones (en la barra de referencia no tratada = la barra hermana).

30 Los valores podrían ser reproducidos también mediante una medición por medio de un estiramiento en manguito de FZ con fragmentos de los tamaños 0 y 1 (producidos mediante un desmenuzamiento previo de una barra y un machaqueo a los tamaños 0 y 1 en cada caso con unas herramientas de acero) y un correspondiente tratamiento según las etapas a) hasta g).

Tabla 3

	B en ppta	P en ppta	Al en ppta	As en ppta
#1	14	1	< 0,1	4
#2	19	5	< 0,1	2
#3	25	4	3	5
#4	18	8	1	< 0,1
#5	27	1	1	4
#6	18	7	< 0,1	0,2
#7	4	4	0,9	< 0,1
#8	4	10	4	7
#9	16	9	2	3
#10	8	9	< 0,1	< 0,1
#11	7	20	1	3
#12	19	4	0,8	4
#13	16	9	< 0,1	2
#14	9	17	< 0,1	4
#15	2	< 1	0,6	< 0,1
#16	3	21	1	2
#17	2	2	1	2
#18	3	16	6	4
#19	6	11	< 0,1	1
#20	7	< 1	1	< 0,1
#21	6	< 1	< 0,2	1
#22	8	12	< 0,1	4
#23	5	13	7	4
#24	5	5	< 1	5
#25	8	< 1	< 0,1	1
#26	10	< 1	5	4
#27	9	2	1	1

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

5 Una barra de silicio fue desmenuzada de una manera análoga a la del Ejemplo 2 también para dar el tamaño de fractura 4.

5 kg de un polisilicio de ruptura del tamaño de fractura 4 fueron tratados químicamente en húmedo en una cubeta de tratamiento diferenciándose del Ejemplo 2. La limpieza previa y la limpieza principal se efectuaron en unos circuitos de ácidos por separado.

10 a) Limpieza previa en un agente decapante limpiar durante 20 min en una mezcla constituida a base de 5 % en peso de HF, 8 % en peso de HCl, 3 % en peso de H₂O₂ a una temperatura de 22 °C; desgaste de material: 0,02 µm

b) Enjuague con agua purísima de 18 MOHM durante 5 minutos a 22 °C

c) Limpieza principal: ataque químico durante 5 min a 8 °C con una mezcla de HF/HNO₃ con 6 % en peso de HF, 55 % en peso de HNO₃ y 1 % en peso de Si; desgaste causado por el ataque químico: aproximadamente 30 µm

15 d) Enjuague durante 5 min con un agua purísima caliente a 22 °C con 18 MOHM

e) Hidrofilación durante 5 min en un agua caliente a 22 °C, que está saturada con 20 ppm (partes por millón) de ozono

f) Deseccación durante 60 min con un aire purísimo de la clase 100 a 80 °C con fibras de vidrio que contienen boro con 11 % en peso de B₂O₃

5 g) Enfriamiento con un aire purísimo a 22 °C con un filtro para espacios limpios con fibras de vidrio que contienen boro con 11 % en peso de B₂O₃

h) Empaquetamiento manual con un guante de poliéster y algodón usual en el comercio (contenido de boro > 50 pptw, P > 50 pptw y As > 10 pptw).

10 Las cubas de ataque químico y las conducciones tubulares no fueron revestidas en tal caso con unos materiales sintéticos especiales.

Los ácidos inorgánicos HCl, HF y ácido nítrico que se utilizaron eran de calidad técnica (B > 10 ppbw, P > 500 ppbw, As > 50 ppbw).

15 Al mismo tratamiento según las etapas a) hasta h) fueron sometidas también catorce barras policristalinas que tenían unas longitudes de 10 a 20 cm, en cada caso con un diámetro de 1,6 cm. Éstas con anterioridad habían sido sometidas, igual que en el Ejemplo 2, a las condiciones del desmenuzamiento previo con un martillo y de la machacadora.

20 Estas barras fueron investigadas en lo que se refiere a impurificaciones con boro y fósforo. Como referencia sirvió de nuevo en cada caso una barra hermana no tratada procedente de la misma tanda de deposición. En cada caso dos barras filamentosas habían sido acopladas durante la deposición a través de un puente horizontal y formaron un cuerpo de soporte para la deposición de silicio. Después de la deposición se establecieron, en cada caso después de una separación del puente, en cada caso dos barras: la barra y la barra hermana.

La **Tabla 4** muestra las impurificaciones superficiales con B y P que se determinaron para el **Ejemplo 3**.

Los valores se establecen en cada caso mediante la formación de una diferencia:
Impurificaciones (de la barra tratada) menos impurificaciones (de la barra de referencia no tratada = barra hermana).

25 Se muestran unos valores manifiestamente aumentados en comparación con el Ejemplo 2, lo que también se pudo reproducir mediante el método de medición por estiramiento de FZ en unos fragmentos de los tamaños 0 y 1 que habían sido tratados según las etapas a) hasta h).

Tabla 4

	B en ppta	P en ppta
#1	73	106
#2	112	70
#3	177	54
#4	62	70
#5	60	59
#6	61	67
#7	74	105
#8	119	405
#9	138	332
#10	56	76
#11	518	304
#12	71	65
#13	128	250
#14	106	225

REIVINDICACIONES

1. Fragmento de silicio policristalino con una concentración de 1-50 ppta de boro y 1-50 ppta de fósforo junto a la superficie
- 5 2. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con la reivindicación 1, con una concentración de boro junto a la superficie de 1-30 ppta.
3. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con la reivindicación 1 o de acuerdo con la reivindicación 2, con una concentración de fósforo junto a la superficie de 1-25 ppta.
4. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, con una concentración de arsénico de 0,01-10 ppta junto a la superficie.
- 10 5. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, con una concentración de aluminio de 0,01-10 ppta junto a la superficie.
6. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, siendo de 10-200 pptw una concentración de ciertos metales junto a la superficie.
- 15 7. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, siendo junto a la superficie la concentración de Fe de 1-40 pptw, la de Cr de 0,1-5 pptw, la de Cu de 0,1-5 pptw, la de Na de 1-30 pptw, la de Ni de 0,1-5 pptw, la de Ca de 0,1-10 pptw, la de Ti de 0,1-10 pptw, la de W de 0,1-10 pptw y la de Zn de 0,1-10 pptw.
8. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo la reivindicación 7, siendo la concentración de Fe junto a la superficie de 1-20 pptw.
- 20 9. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, presentándose las sustancias dopantes en la masa en las siguientes concentraciones: la de fósforo de 1-20 ppta, la de boro de 1-10 ppta y la de arsénico de 1-10 ppta.
- 25 10. Fragmento de silicio policristalino de acuerdo la reivindicación 9, presentándose las sustancias dopantes en la masa en las siguientes concentraciones: la de fósforo de 1-10 ppta, la de boro de 1-5 ppta y la de arsénico de 1-5 ppta.