

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 809**

51 Int. Cl.:

C01B 33/02 (2006.01)
C01B 33/037 (2006.01)
C30B 11/00 (2006.01)
C30B 13/00 (2006.01)
C30B 15/00 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
H01L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2013** **E 13154909 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014** **EP 2631215**

54 Título: **Fragmento de silicio policristalino y procedimiento para la limpieza de fragmentos de silicio policristalino**

30 Prioridad:

21.02.2012 DE 102012202640

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

06.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

TRAUNSPURGER, GERHARD;
FABRY, LASZLO, DR. y
PECH, REINER, DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 530 809 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 y procedimiento para la limpieza de fragmentos de silicio policristalino

Objeto de la invención es un fragmento de silicio policristalino, así como un procedimiento para la limpieza de fragmentos de silicio policristalino.

- 5 El silicio policristalino sirve como material de partida en la producción de silicio monocristalino mediante estirado en crisol (procedimiento de Czochralski o CZ) o mediante fusión por zonas (Floatzone o procedimiento FZ).

Sin embargo, en particular, el silicio policristalino se requiere para la producción de silicio monocristalino o multicristalino por medio de procedimientos de estirado o colada, sirviendo este silicio monocristalino o multicristalino para la producción de células solares para la industria fotovoltaica.

- 10 A escala industrial, el silicio bruto se obtiene mediante la reducción de dióxido de silicio con carbono en el horno de arco eléctrico a temperaturas de aproximadamente 2000°C.

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

- 15 Para aplicaciones en la industria fotovoltaica y en la industria microelectrónica, el silicio metalúrgico debe ser limpiado. Para ello, éste se hace reaccionar, por ejemplo, con cloruro de hidrógeno gaseoso a 300-350°C en un reactor de lecho fluido para formar un gas con contenido en silicio, por ejemplo triclorosilano. A ello le siguen etapas de destilación con el fin de limpiar el gas con contenido en silicio.

Este gas con contenido en silicio muy puro sirve entonces como material de partida para la producción de silicio policristalino muy puro.

- 20 El silicio policristalino, denominado a menudo también brevemente polisilicio, se produce habitualmente mediante el proceso Siemens. En este caso, en un reactor en forma de campana ("reactor Siemens") se calientan delgadas varillas filamentosas a base de silicio mediante el paso directo de corriente y se introduce un gas de reacción que contiene un componente con contenido en silicio e hidrógeno.

- 25 En el proceso Siemens, las varillas filamentosas se encuentran habitualmente en posición vertical en electrodos que se hallan en el fondo del reactor, a través de los cuales tiene lugar la conexión al suministro de energía. En cada caso, dos varillas filamentosas están acopladas a través de un puente horizontal (asimismo a base de silicio) y forman un cuerpo de soporte para la separación de silicio. Mediante el acoplamiento por puente se crea la típica forma en U de los cuerpos de soporte, mencionados también varillas delgadas.

- 30 En las varillas calentadas y en el puente se separa polisilicio muy puro, con lo cual el diámetro de la varilla aumenta con el tiempo (CVD / separación en fase gaseosa).

Después de finalizada la separación, estas varillas de polisilicio se continúan elaborando habitualmente mediante tratamiento mecánico para formar fragmentos de diferentes clases de tamaños, se clasifican, eventualmente se someten a una limpieza química en húmedo y, finalmente, se empaquetan.

- 35 El componente con contenido en silicio del gas de reacción utilizado en la separación de silicio policristalino es, por norma general, monosilano o un halógeno-silano de la composición general SiH_nX_{4-n} ($n = 0, 1, 2, 3$; $X = Cl, Br, I$). En el caso del halógeno-silano puede tratarse de un clorosilano, por ejemplo triclorosilano. Predominantemente, se emplea SiH_4 o $SiHCl_3$ (triclorosilano, TCS) en mezcla con hidrógeno.

- 40 Las impurezas con contenido en carbono, contenidas en el componente con contenido en silicio del gas de reacción, conducen a una ligera, pero crítica contaminación con carbono que reduce la calidad del silicio separado a partir del mismo.

Esta contaminación con carbono en la masa de silicio es habitualmente de hasta 50 ppba.

Los procesos del tratamiento mecánico hasta el empaquetado del polisilicio discurren en su mayor parte de manera totalmente automática. En este caso se producen contaminaciones de la superficie de las partículas de silicio con

diferentes metales procedentes de las herramientas de molienda y trituración, pero también con moléculas orgánicas y macromoléculas orgánicas (materiales orgánicos).

5 La causa de la contaminación del silicio policristalino con materiales orgánicos es el contacto, no evitable en su totalidad, del silicio con piezas componentes a base de un polímero orgánico o bien material sintético durante los procesos mecánicos.

Esta contaminación de la superficie con compuestos carbonados es un múltiplo superior que la contaminación con carbono previamente descrita durante la separación de la fase gaseosa.

Esta contaminación superficial del polisilicio con materiales orgánicos conduce en el cliente y en sus procesos, por ejemplo en la producción de células solares policristalinas, a repercusiones negativas:

10 En la producción de células solares policristalinas, por ejemplo en el procedimiento de colada en bloque, durante el proceso de fusión y de enfriamiento del silicio se incorpora una parte del carbono orgánico en forma de precipitados de carburo de silicio en el bloque de silicio policristalino. Estas inclusiones conducen a repercusiones negativas durante el serrado de las placas mediante una rotura frecuente del alambre en la sierra de hilo, pero también a propiedades eléctricas desventajosas del material tales como, p. ej., "derivaciones" que en última instancia se expresan en un peor grado de acción de una célula solar.

Para minimizar contaminaciones con carbono en superficies de silicio, se conocen en el estado de la técnica diferentes métodos.

20 En el documento US5445679A se describe un procedimiento para la limpieza de la superficie de silicio policristalino. En este procedimiento, impurezas orgánicas (hidrocarburos no halogenados y halogenados) se han de transferir mediante la puesta en contacto con una atmósfera oxidativa a especies de carbono volátiles o gaseosas y se han de separar de la superficie. Como atmósfera oxidativa, se emplea un plasma oxidativo que se genera mediante un generador de alta frecuencia usual en el comercio en gas de plasma. Como gas de plasma se utiliza, de manera correspondiente al potencial de oxidación requerido, un gas inerte (por ejemplo He, Ne, Ar, Kr, Rn o Xe) con una porción de oxígeno de < 20%, oxígeno puro, gas inerte puro, oxígeno y halógeno, gas inerte y halógeno o halógeno puro.

30 No obstante, la complejidad de aparatos de este procedimiento es elevada, dado que se requiere un reactor de oxidación estanco al vacío con generación de vacío y plasma. Además, este procedimiento consume mucha energía con tiempos de proceso relativamente prolongados. Además, el polisilicio purificado mediante plasmas oxidativos muestra una reactividad mayor y, con ello, una adsorción adicional, de modo que el material purificado por plasma muestra en el tratamiento ulterior (estirado de monocristales) en parte una contaminación mayor que el material no purificado por plasma.

35 El documento US4555303A describe un proceso para la eliminación de material con contenido en carbono de, por ejemplo, superficies de silicio. En este caso, el material a purificar se expone en un reactor a un plasma de oxígeno a alta presión (en los Ejemplos una mezcla de helio y oxígeno con en cada caso un contenido en oxígeno de 32%). Las especies de oxígeno reactivas e iónicas generadas en el plasma a alta presión – alta frecuencia conducen a una reacción de la capa con contenido en carbono y, por consiguiente, a una oxidación de estas impurezas. Los productos de reacción dióxido de carbono y, posiblemente, un residuo no oxidado (material de cenizas) pueden ser eliminados fácilmente de la superficie de silicio con una disolución acuosa de hidróxido de sodio.

40 No obstante, la complejidad de aparatos de este procedimiento es elevada, dado que se requiere un reactor de oxidación estanco al vacío con generación de plasma. Además, el procedimiento consume mucha energía con tiempos de proceso relativamente prolongados. La limpieza en húmedo al final del proceso conduce a una complejidad incrementada y, por consiguiente, a costes elevados debido a la provisión, tratamiento y destrucción de productos químicos. Además, el polisilicio purificado mediante plasmas oxidativos – tal como se conoce del documento US5445679A – muestra una reactividad mayor y, con ello, una adsorción adicional, de modo que el material purificado por plasma en el tratamiento ulterior (estirado de monocristales) muestra una contaminación mayor que el material no purificado por plasma.

50 A partir del documento US2010154357A se conoce un procedimiento en el cual se minimiza la contaminación de fragmentos de silicio durante el empaquetado automático en una bolsa de material sintético. Para reducir la contaminación, entre ella también la contaminación con carbono, para el llenado de las bolsas se emplean absorbedores de energía libremente colgantes y móviles. Estos absorbedores de energía para la reducción del impulso del fragmento de silicio sobre la bolsa de material sintético se componen de un material sintético poco contaminante. Por un material poco contaminante se ha de entender un material que después de un contacto con el

polisilicio, impurifica su superficie a lo sumo como sigue: carbono, menos de 300 pptw. Esto se demostró al determinar el peso de la manguera de material sintético antes y después del llenado de las bolsas. Con ello resultó una abrasión de material sintético (= abrasión de carbono) por debajo del límite de detección de 0,1 mg por cada 400 kg y, con ello, por debajo del requerido de 300 ng por kg de Si (= 300 pptw). Este procedimiento se refiere sólo a la limitación de la contaminación durante el empaquetado.

El documento US20030159647A1 da a conocer partículas capaces de fluir ("Flowable chips") a base de silicio policristalino con una concentración máxima de 0,17 ppma (170 ppba) de carbono en la masa (impurificación en masa). El documento US20030159647A1 no proporciona información alguna sobre la concentración de carbono en la superficie.

El documento DE4137521A1 describe un procedimiento para el análisis de trazas en impurezas en silicio en forma de partículas. En este caso, una masa determinada del silicio en forma de partículas se introduce en un recipiente de silicio, asimismo de masa y calidad conocidas. Este recipiente de silicio cargado se somete a continuación a un proceso de estirado por zonas (zona oscilante), lo cual conduce a una unidad monolítica a base de silicio monocristalino entre el recipiente y el silicio en forma de partículas. Las impurezas en superficie del silicio en forma de partículas se destruyen con ello en la masa del monocristal que resulta del proceso descrito. A partir del monocristal se sierra a continuación una oblea, se limpia químicamente y se analiza. El análisis cuantitativo de las impurezas presentes en la oblea de silicio se lleva a cabo mediante métodos convencionales tales como análisis de fotoluminiscencia, espectroscopía FTIR y espectroscopía de absorción atómica. Las concentraciones de las impurezas del silicio en forma de partículas pueden determinarse a continuación mediante un simple cálculo de la mezcla. El contenido en impurezas de carbono en fragmentos de silicio tamizados se indica con < 50 ppb.

El documento DE4330598A1 describe un procedimiento para el análisis de trazas en impurezas en el caso de trozos de silicio conformados de manera irregular, en superficie y en masa. Este trozo de silicio debe presentar en este caso un diámetro entre 4 y 22 mm y una longitud de 5 a 20 cm. En este caso, un trozo de silicio fundible por zonas se somete a un procedimiento de fusión por zonas exento de crisol. Las impurezas de la superficie del cuerpo irregular se distribuyen, por consiguiente, en la masa del monocristal que resulta del proceso descrito. A partir del monocristal se sierra a continuación una oblea, se purifica químicamente y se analiza. El análisis cuantitativo de las impurezas presentes en la oblea de silicio se lleva a cabo mediante métodos convencionales tales como análisis de fotoluminiscencia, espectroscopía FTIR y espectroscopía de absorción atómica.

A partir de la problemática descrita resultó la misión de la invención. Ésta consistía en habilitar un procedimiento mejorado para la eliminación de contaminaciones con carbono en la superficie de silicio policristalino, así como de hacer accesible un silicio policristalino que presente menos carbono en la superficie que en el estado conocido de la técnica.

El problema de la invención se resuelve mediante un fragmento de silicio policristalino con una concentración de carbono en la superficie de 0,5-35 ppbw.

Preferiblemente, la concentración de carbono en la superficie asciende a 0,5-20 ppbw.

De manera particularmente preferida, la concentración de carbono en la superficie asciende a 0,5-10 ppbw.

El silicio policristalino se presenta en forma de fragmentos. El silicio policristalino se caracteriza por una superficie resquebrajada que comprende picos profundos y desordenados, depresiones, líneas de rotura, deformaciones a modo de concha y grietas.

El silicio policristalino de la presente invención se ha de diferenciar de silicio policristalino en forma de granulado. Este último se genera en un proceso fundamentalmente diferente (reactor de lecho fluido), no ha de desmenuzarse o bien fraccionarse a continuación, ya que tiene propiedades de material a granel ya después de la producción. El granulado de polisilicio se compone de partículas aproximadamente esféricas de un tamaño de 100-3000 µm. Las partículas no muestran, hasta un aumento de 100 veces, síntoma alguno de un tratamiento mecánico, es decir, no es visible línea de rotura alguna. El granulado no es objeto de la presente invención.

La concentración de carbono en el interior del fragmento de silicio policristalino asciende preferiblemente a como máximo 10 ppba. Preferiblemente, la concentración de carbono en el interior es de 1 a 5 ppba. De manera muy particularmente preferida, la concentración de carbono en el interior se encuentra por debajo del límite de detección de 1 ppba = 0,43 ppbw.

Los valores indicados para el fragmento de silicio policristalino para el carbono en superficie son válidos independientemente del tamaño del fragmento que se define como distancia mayor entre dos puntos en la superficie de un fragmento de silicio (= longitud máxima) como sigue:

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

Preparación del silicio policristalino

- 10 En lo que sigue se describe cómo se puede producir el fragmento de silicio policristalino de acuerdo con la invención.

a) Separación de silicio policristalino en un reactor Siemens

- 15 Silicio policristalino se separa en varillas delgadas de silicio calentadas, utilizándose como gas de reacción un componente con contenido en silicio, e hidrógeno. Preferiblemente, en el caso del componente con contenido en silicio se trata de un clorosilano, de manera particularmente preferida de triclorosilano.

La separación tiene lugar conforme al estado conocido de la técnica, remitiéndose, p. ej. al documento WO 2009/047107 A2.

- 20 Con el fin de alcanzar una concentración de carbono en el interior del silicio policristalino de 1 ppba o menor, se utiliza preferiblemente el procedimiento descrito en la solicitud alemana no publicada, con el número de expediente 102010040293.1.

- 25 Éste prevé dos reactores de separación para la separación de polisilicio a partir de triclorosilano (TCS) e hidrógeno, aportándose a un segundo reactor un condensado purificado a base del gas de escape de un primer reactor de separación y utilizándose para la separación de polisilicio. En este caso, están previstos circuitos de hidrógeno separados para los reactores de separación, que están separados entre sí materialmente. Además, el circuito de hidrógeno de la primera separación se controla de manera que con el mismo se pueda controlar el caudal de TCS de la segunda separación.

El gas de escape procedente del primer proceso de separación se condensa primeramente y, a continuación, se purifica mediante destilación, antes de que pase a emplearse en el segundo proceso de separación.

b) Desmenuzamiento del silicio policristalino

- 30 Después de la separación en el reactor Siemens, las varillas de silicio se retiran del reactor.

Para producir el silicio de acuerdo con la invención tiene lugar primeramente un desmenuzamiento previo de la varilla de polisilicio.

Para ello, se utiliza un martillo de un material resistente a la fractura, p. ej. metal duro. El mango del martillo se compone de material sintético.

- 35 El material sintético utilizado en este caso se elige de uno o varios de los elementos del grupo consistente en polipropileno, polietileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliuretano (PUR) y poliamida (PA).

El desmenuzamiento previo tiene lugar en una mesa de trabajo con una superficie que se compone preferiblemente de un material sintético resistente al desgaste o de silicio.

- 40 El material sintético utilizado en este caso se elige asimismo de uno o varios de los elementos del grupo consistente en polipropileno, polietileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliuretano (PUR) y poliamida (PA).

A continuación, tiene lugar un desmenuzamiento del polisilicio previamente desmenuzado al tamaño objetivo deseado, tamaño de fractura 0, 1, 2, 3 ó 4.

El desmenuzamiento tiene lugar por medio de una trituradora, p. ej. con una trituradora de mordazas.

Una trituradora de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento EP 338 682 A2.

- 5 A continuación, el silicio troceado se clasifica, mediante un tamiz mecánico, en tamaños de fragmentos, estando revestido el tamiz mecánico con material sintético o con silicio.

El material sintético utilizado en este caso se elige de nuevo de uno o varios de los elementos del grupo consistente en polipropileno, polietileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliuretano (PUR) y poliamida (PA).

- 10 Ambas instalaciones, tanto la mesa de trabajo y el martillo para el desmenuzamiento previo, como también la trituradora se encuentran en un recinto limpio de la clase menor que o igual a 10000.

Preferiblemente, las instalaciones se encuentran en un recinto limpio de la clase 100 o mejor (según US FED STD 209E, sustituida por la norma ISO 14644-1).

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

- 15 Preferiblemente, en el recinto limpio está implementado un sistema de ionización con el fin de neutralizar cargas electrostáticas mediante la ionización del aire activa. Los ionizadores atraviesan el aire del recinto limpio con iones de tal manera que cargas estáticas se desintegran en aisladores y conductores no conectados a tierra.

- 20 Para el revestimiento de partes metálicas en la trituradora se utiliza al menos un material sintético elegido de uno o varios de los elementos del grupo consistente en polipropileno, polietileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliuretano (PUR) y poliamida (PA).

c) Limpieza del silicio policristalino mediante tratamiento térmico

Después de los procesos de desmenuzamiento tiene lugar un tratamiento térmico del silicio policristalino.

- 25 La misión de la invención se resuelve, a saber, también mediante un procedimiento para la limpieza de silicio policristalino con contaminaciones de carbono en la superficie, que comprende un tratamiento térmico del silicio policristalino en un reactor a una temperatura de 350 a 600°C, encontrándose el silicio policristalino en una atmósfera de gas inerte, y presentando el silicio policristalino, después del tratamiento térmico, una concentración de carbono en la superficie de 0,5-35 ppbw.

Preferiblemente, el tratamiento térmico tiene lugar en un horno.

- 30 Por ejemplo, para ello se adecúa un horno continuo del tipo DM 900/11 de la razón social THERMCONCEPT Dr. Fischer GmbH & Co. KG.

Preferiblemente, el tratamiento térmico tiene lugar a un caudal de gas inerte constante entre 0-250 L/min.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente a una ligera sobrepresión de gas inerte de aprox. 50 hPa con respecto a la atmósfera.

Como gases inertes pueden utilizarse gases nobles o nitrógeno.

- 35 Preferiblemente, se utiliza el gas noble argón y no nitrógeno, con el fin de prevenir una posible formación de nitruro de silicio.

El tratamiento térmico tiene lugar bajo la exclusión de oxígeno. Con ello se pueden evitar superficies de silicio reactivas que pueden conducir a una re-contaminación.

- 40 Preferiblemente, el tratamiento térmico tiene lugar sólo brevemente durante un tiempo de hasta 180 s, pero preferiblemente durante al menos 30 s.

Preferiblemente, el tratamiento térmico tiene lugar a una temperatura de 450 a 550°C.

Preferiblemente, el silicio policristalino se encuentra durante el tratamiento térmico en una o varias bandejas de cuarzo o de silicio. Por ejemplo, en una de estas bandejas se puede encontrar una cantidad de 5 kg de silicio troceado o en grano.

- 5 Después del tratamiento térmico tiene lugar un enfriamiento del polisilicio térmicamente tratado fuera del horno bajo purgado con gas inerte aproximadamente a la temperatura ambiente.

- 10 En el marco del desarrollo de este procedimiento de limpieza se comprobó que materiales sintéticos especiales tales como polietileno y polipropileno se pueden eliminar cuantitativamente de superficies de silicio policristalino, calentando el silicio en un horno, de manera ideal bajo una corriente de gas inerte y con una rampa de calentamiento controlada y, a continuación, enfriando de nuevo en estado inertizado.

El calentamiento controlado del silicio a tratar tiene lugar, preferiblemente, como sigue:

El horno continuo se hace funcionar a una temperatura del proceso constante.

El silicio policristalino a tratar, extendido uniformemente sobre la bandeja del proceso, se añade al transportador en cadena del horno continuo y se transporta, bajo un purgado con gas inerte, a la cámara del horno.

- 15 Dado que en el horno se lleva a cabo un tratamiento de la superficie del material del proceso, no es necesario un calentamiento completo de toda la masa del material del proceso.

- 20 En el caso de una masa de silicio constante por cada bandeja del proceso (aprox. 5 kg) y una distribución ideal del silicio sobre la bandeja del proceso se determinó un tiempo de calentamiento constante de 30 s que es suficiente como para calentar las impurezas con contenido en carbono sobre la superficie del silicio policristalino y la capa de silicio superior de las partículas de silicio desde la temperatura ambiente a la temperatura del proceso.

El enfriamiento del material del proceso a la temperatura ambiente tiene lugar en estado inertizado después de recorrer la bandeja del proceso cargada a través de la cámara del horno en la unidad de refrigeración del horno continuo en el espacio de 3 minutos.

- 25 Es ventajoso que en los procesos, inmediatamente antes de la limpieza, no haya que poner en funcionamiento ninguna complejidad técnica considerable para una minimización de la contaminación de la superficie de las partículas o fragmentos de polisilicio con desgaste del polímero, sino que sólo tenga que tenerse en cuenta que se empleen sustancias auxiliares polímeras que puedan eliminarse fácilmente con ayuda del procedimiento térmico descrito.

- 30 El resultado es sorprendente, toda vez que los fundamentos termodinámicos de la reacción entre una contaminación de la superficie con contenido en carbono y una superficie de silicio permitían esperar algo distinto.

En el caso de un calentamiento de un polisilicio impurificado con polímeros orgánicos bajo la exclusión de oxígeno era de esperar, a saber, una reducción del compuesto orgánico en carbono.

- 35 Esto hubiese sido problemático, dado que no es posible una subsiguiente reducción del óxido de silicio a partir de la capa de óxido de una partícula de silicio mediante el carbono elemental que se adhiere a la superficie de las partículas para formar silicio metálico y dióxido de carbono volátil a una temperatura de 350°C a 600°C según el procedimiento de acuerdo con la invención. Incluso a una temperatura de hasta 1400°C esto no podría realizarse.

Sorprendentemente, las rampas de calentamiento elegidas y el caudal de gas inerte elegido preferiblemente condujeron, sin embargo, a una desorción térmica del carbono en superficie ampliamente sin dejar residuos.

- 40 Sorprendentemente, este procedimiento de limpieza no oxidativo para hidrocarburos sobre superficies de silicio se basa en el principio físico de la evaporación o bien de la pirolisis no oxidativa en un intervalo de temperaturas determinado bajo determinadas condiciones de la cinética de los gases.

El polietileno posee una temperatura de fusión entre 105 y 135°C (T_M (PE-LD) = 105-110°C); (T_M (PE-HD) = 130-135°C) [2].

Si el polietileno se expone, bajo la exclusión del aire, a temperaturas elevadas, entonces se forman, a partir de 280°C, hidrocarburos gaseosos sin descomposición del polímero en el monómero, observándose de manera reforzada este efecto hasta temperaturas de 350°C.

- 5 La formación de grandes cantidades de productos volátiles durante el calentamiento es una propiedad fundamental de polímeros orgánicos termoplásticos tales como, por ejemplo, polietileno y polipropileno, dándose la estabilidad térmica del polipropileno hasta 315°C.

El punto de fusión de polipropileno se encuentra en 158 a 166°C.

- 10 No sólo el propileno en sí, sino también la mayoría de los aditivos orgánicos contenidos en el PP se evaporan a temperaturas de hasta aprox. 300°C y se degradan térmicamente o bien pirolizan a temperaturas superiores a 300°C.

Básicamente, la estabilidad térmica de polipropileno no estabilizado es menor que la de polietileno.

Polímeros halogenados tales como, por ejemplo, PVDF, son esencialmente más estables frente a una degradación térmica.

- 15 PVDF es ampliamente estable hasta temperaturas de 410°C y forma entonces productos de disociación apreciablemente gaseosos, entre ellos fluoruro de hidrógeno como producto principal.

Por el contrario, PU se descompone bajo una atmósfera de gas inerte en un intervalo de temperaturas muy amplio entre 245 y 535°C en dos etapas con los dos máximos a 353 y 414°C y un residuo de aprox. 15% como resto carbonizado.

- 20 En el revestimiento de partes en las herramientas de desmenuzamiento se prefiere el uso de materiales sintéticos que se puedan separar por completo de la superficie de silicio mediante desorción térmica.

Particularmente preferido es el uso de polietileno y polipropileno.

d) Limpieza química en húmedo del silicio policristalino

Opcionalmente, el silicio policristalino se limpia.

- 25 Para ello, los fragmentos de polisilicio se lavan en una limpieza previa en al menos una etapa con una disolución de limpieza oxidante, se lavan en una limpieza principal en otra etapa con una disolución de limpieza que contiene ácido nítrico y ácido fluorhídrico y se lavan en una hidrofiliación, en todavía otra etapa, con un líquido de limpieza oxidante.

La limpieza previa tiene lugar preferiblemente mediante HF/HCl/H₂O₂. La hidrofiliación de la superficie de silicio tiene lugar preferiblemente mediante HCl/H₂O₂.

- 30 La instalación de limpieza se encuentra preferiblemente en un recinto limpio de la clase menor que o igual a 10000, preferiblemente en un recinto limpio de la clase 100 o mejor.

e) Empaquetado del silicio policristalino

- 35 El silicio policristalino se empaqueta preferiblemente conforme al documento US2010154357A. Mediante el uso de un absorbedor de energía libremente colgante y móvil para el llenado de las bolsas de material sintético, consistiendo el absorbedor de energía y la bolsa de material sintético en un material no contaminante, puede limitarse la contaminación del silicio policristalino con carbono mediante el empaquetado a como máximo 300 pptw o bien como máximo a 0,3 ppbw.

Medición de la contaminación de la superficie con carbono

a) mediante un analizador automático

La determinación cuantitativa del contenido en carbono de la superficie de silicio policristalino se lleva a cabo en un analizador de carbono modificado RC612 de la razón social Leco Corporation, EE.UU., mediante la oxidación completa de todas las contaminaciones de carbono en superficie con oxígeno para formar dióxido de carbono.

- 5 La concentración de dióxido de carbono en el gas de medición se determina conforme a la norma por medio de una célula de medición del caudal infrarroja integrada en el aparato de medición.

El resultado se calcula a continuación como porción en masa de carbono en superficie referido a la masa de la muestra.

El analizador se equipó adicionalmente con una unidad para la limpieza previa de oxígeno.

- 10 Esta unidad oxida posibles trazas de hidrocarburos en el oxígeno, antes del contacto con la muestra de medición, catalíticamente con óxido de cobre a 600°C para formar dióxido de carbono, y elimina el dióxido de carbono formado así como agua completamente del oxígeno por medios de absorción adecuados (perclorato de magnesio e hidróxido de sodio).

Esta limpieza previa permite el empleo de oxígeno técnico procedente de botellas de gas comprimido con una pureza de > 99,5% (calidad de O₂ 2.5).

- 15 Ensayos con oxígeno muy puro de la calidad 5.0 (> 99,999%) no condujeron a ningún resultado mejorado.

Después de la limpieza previa, el oxígeno es conducido al tubo del horno de cuarzo caldeado dispuesto horizontalmente.

El tubo del horno forma un sistema abierto a la atmósfera.

- 20 La penetración de aire en el tubo del horno se impide mediante una corriente de lavado permanente de 4 L/min con oxígeno previamente limpiado en dirección a la abertura del tubo del horno con la atmósfera.

Una pequeña corriente de 0,75 L/min de oxígeno previamente limpiado es conducida en la dirección opuesta a la abertura del tubo del horno y contacta en la posición de medición por encima de la muestra colocada en una navicilla de muestras.

La temperatura del horno asciende en la posición de medición constantemente a 1000°C.

- 25 Todas las mediciones tales como calibración, determinaciones de las muestras y del valor ciego se llevan a cabo a esta temperatura.

- 30 El gas de medición, enriquecido con los productos de oxidación procedentes de la reacción del oxígeno con las contaminaciones de carbono en superficie del silicio policristalino se conduce, después de abandonar el tubo del horno, a través de una cámara de combustión posterior a 850°C y, a continuación, se oxida completamente en dióxido de carbono en un catalizador de óxido de cobre a 750°C.

El contenido en dióxido de carbono en el gas de medición se determina consecutivamente conforme a la norma mediante espectroscopía infrarroja en una célula de medición del caudal con una longitud de 152,4 mm (6 pulgadas) a ~ 2349 cm⁻¹.

- 35 Antes de que el gas de medición abandone el aparato de medición a través de una chimenea, se limpia de dióxido de carbono y agua por medios de absorción que también encuentran aplicación en la limpieza previa de oxígeno.

La calibración del aparato de medición tiene lugar con patrones de carbonato de calcio en navicillas de muestras de cuarzo.

Con el fin de evitar arrastres, las mediciones de las muestras y la determinación del valor ciego se llevan a cabo en navicillas de cuarzo previstas precisamente para ello.

- 40 Dado que en el caso de mediciones en el intervalo de trazas, influencias tales como, por ejemplo, dióxido de carbono adsorbido a la navicilla de cuarzo procedente del aire ambiente y del polvo doméstico habitual en el laboratorio, pudieran falsear el resultado de la medición, la navicilla de medición vacía se encuentra, con escasas excepciones, permanentemente en la zona delantera del tubo del horno.

La temperatura en esta zona del tubo del horno asciende a aprox. 350°C.

Esta zona del horno es lavada permanentemente con oxígeno previamente purificado.

Las mediciones del valor ciego, que tienen lugar inmediatamente antes de cada una de las mediciones de las muestras, se llevan a cabo con esta navecilla de medición vacía.

- 5 En este caso, se recorrerá exactamente el proceso de medición descrito a continuación, pero sin material de muestra.

En virtud de la sensibilidad de la medición, delante de cada una de las nuevas series de muestras se llevan a cabo cinco mediciones del valor ciego. Si estos valores ciegos se encuentran al nivel de la línea base, entonces el aparato está preparado para la medición.

- 10 Para la determinación del contenido de carbono en superficie en una muestra de silicio, aprox. 1,5 g de esta muestra se pesan en una navecilla de ponderación a base de cuarzo en una balanza de análisis.

Como balanza se adecúa, por ejemplo, el modelo CPA224S de la razón social Sartorius AG, Alemania.

Mediante la pulsación del botón se transmite al analizador, a través de un lugar de corte, la cantidad pesada exacta.

- 15 La navecilla de medición vacía que se encuentra en la zona delantera del tubo del horno se retira entonces del tubo del horno para el enfriamiento al aire ambiente a < 100°C durante un tiempo de 100-300 s, preferiblemente 120 s, y se guarda ampliamente protegida frente al polvo.

Después del enfriamiento, la navecilla de medición vacía se introduce aproximadamente hasta la mitad en el tubo del horno abierto, de modo que todavía es posible rellenar la muestra de la navecilla de ponderación en la navecilla de medición enfriada y lavada con oxígeno previamente limpiado.

- 20 La navecilla cargada de muestra se empuja a continuación con una pinza de cuarzo a la posición de medición y se inicia manualmente la medición.

Después de un tiempo de medición de 55 s, ésta ha concluido.

El resultado se indica en el analizador en la unidad ppmw.

- 25 La navecilla de medición se empuja a continuación con la pinza hasta el extremo delantero del tubo del horno, se vacía y, para el enfriamiento, se coloca, tal como se ha descrito antes, ampliamente exenta de polvo, delante del analizador.

Se realizan entonces sucesivamente cuatro mediciones repetitivas de la misma muestra (corresponde a una serie de muestra) y se calcula el valor medio aritmético a partir de los resultados de medición de una serie de muestras.

- 30 Después de una serie de muestras, tiene lugar una medición del valor ciego adicional, con el fin de verificar si durante una serie de muestras ha tenido lugar una deriva.

Con el fin de poder estimar un error de medición en el caso de una posible oxidación incompleta de compuestos carbonados en monóxido de carbono, el cual no puede ser detectado por medio de la célula de medición IR normalizada, se llevaron a cabo mediciones de gas adicionales.

- 35 Dado que todo el gas de escape del analizador de combustión es entregado al aire ambiente, para la protección del personal operario que trabaja directamente en el aparato debieron llevarse a cabo mediciones de concentración en el gas de medición en relación con el dióxido de carbono y monóxido de carbono con límites de detección analíticos muy bajos.

- 40 El contenido en dióxido de carbono en el gas de medición, medido inmediatamente después de la célula de medición IR integrada, corresponde, por consiguiente, a la solicitación máxima del aire en el recinto de medición en el caso de un fallo total del adsorbedor de dióxido de carbono delante de la chimenea del gas de escape.

Monóxido de carbono eventualmente resultante sería entregado directamente al aire.

Para verificar las concentraciones de monóxido de carbono y dióxido de carbono en el gas de medición inmediatamente detrás de la célula de medición IR, se utilizó el analizador multicomponentes Prismati™ de la razón social Tiger Optics LLC, EE.UU., el cual simultáneamente junto a otros componentes en el gas, puede determinar monóxido de carbono y dióxido de carbono con límites de detección de en cada caso 100 ppb.

- 5 La espectroscopía de cavidad anillo-abajo (CRDS – siglas en inglés) utilizada con ello tiene claramente un mayor poder de detección que la espectroscopía infrarroja.

Para llevar a cabo la medición, el gas de medición se aproximó, inmediatamente después de la célula de medición del caudal IR, a través de un tubo a la célula de medición del caudal de la CRDS.

- 10 El gas de medición que fluye a través de las dos células de medición del caudal, fluye a continuación a través de los dos últimos adsorbedores del analizador de combustión con el fin de ser entregado entonces al aire ambiente a través de la chimenea.

La presencia de monóxido de carbono venenoso en el gas de medición durante el análisis no pudo detectarse en ningún momento mediante CRDS.

- 15 Por consiguiente, se ha de partir del hecho de que en las condiciones que reinan en el horno de combustión, tiene lugar durante la medición una oxidación completa de compuestos carbonados en dióxido de carbono y, por consiguiente, el error por parte de una oxidación incompleta tiende hacia cero.

Las concentraciones de dióxido de carbono medidas en los gases de medición mediante CRDS no se encontraban tampoco en ningún momento en una zona preocupante para la seguridad del trabajo.

- 20 Sorprendentemente, sin embargo en el caso de utilizar la CRDS como detector de dióxido de carbono en comparación con la célula de medición IR normalizada del analizador de combustión, se manifestaba un límite de detección analítico claramente más bajo.

El límite de detección analítico (NWG) en la determinación de la concentración de carbono en superficie mediante CRDS como principio de medición para la medición de la concentración de dióxido de carbono en el gas de medición asciende a 0,020 ppmw (20 ppbw).

- 25 Todo el proceso de medición para la determinación de la contaminación de carbono en la superficie se lleva a cabo en una caja de flujo laminar con la clase de pureza 7 (10.000; según la norma ISO 14644-1).

Inmediatamente delante de la caja de flujo laminar se constituyó un recinto limpio de la clase de pureza 8 (100.000; según la norma ISO 14644-1) que sirve como exclusiva o bien zona de estancia del personal operario.

- 30 Este entorno puro reduce claramente las influencias del entorno por el polvo en la determinación de la concentración de carbono en superficie en el silicio policristalino.

b) Método de medición mejorado con un límite de detección más bajo

En el caso de una concentración de carbono menor que 20 ppbw se utiliza un procedimiento de medición alternativo.

- 35 Las impurezas en superficie de carbono de silicio policristalino se pueden determinar también examinando, de dos varillas de silicio policristalino creadas mediante separación en un reactor Siemens, una de las varillas inmediatamente después de la separación en relación con impurezas con carbono (en masa y en superficie), mientras que la segunda varilla recorre las instalaciones en las que continua siendo elaborada la varilla, y después de recorrer las instalaciones, se examina asimismo en relación con impurezas con carbono (en masa y en superficie). Dado que a las dos varillas se puede asignar el mismo nivel de impurezas en masa, mediante la diferencia de las dos impurezas determinadas resulta la impureza en superficie que es provocada por las etapas de tratamiento ulterior tales como desmenuzamiento, limpieza, transporte. Esto puede asegurarse al menos cuando la
- 40 varilla y su varilla hermana fueron separadas en el mismo cuerpo de soporte en forma de U.

En una mesa de trabajo con superficies laterales de material sintético se desmenuza una varilla de silicio policristalino por medio de un martillo de metal duro con un mango de material sintético.

- 45 La mesa de trabajo se encuentra en un recinto limpio de la clase 10.000 con filtros de recinto limpio con membrana de PTFE.

La manipulación manual de la varilla tiene lugar mediante guantes de PE muy puro.

En el lado de la mesa de trabajo se extiende durante 10 minutos una varilla policristalina de 10 a 20 cm de longitud con un diámetro de 1,6 cm. Este tiempo corresponde al tiempo de permanencia medio del material en la mesa de trabajo hasta que sea empaquetado en la bolsa de PE.

- 5 Adicionalmente, la varilla extendida en la mesa de trabajo es conducida a través de la trituradora, sin desmenuzarla, con lo cual queda expuesta, sin embargo, al entorno de la trituradora.

La trituradora se encuentra en un recinto limpio de la clase 10.000.

Para revestir partes de metal en la trituradora se utilizaron polipropileno y polietileno.

- 10 Después de recorrer la trituradora, la varilla se empaqueta y, a continuación, se analiza en cuanto a impurezas con carbono.

Eso tiene lugar mediante FTIR (SEMI MF 1188, SEMI MF 1391).

En este caso, a partir de la varilla policristalina se desarrolla primeramente un monocristal de FZ. Del monocristal se retira a continuación un disco de medición y se examina mediante FTIR.

- 15 La varilla policristalina examinada tiene una varilla hermana que fue asimismo separada simultáneamente bajo las mismas condiciones en un cuerpo de soporte en forma de U en un reactor Siemens. Después de la separación, el cuerpo de soporte en forma de U se retiró del reactor, el puente se separó, de manera que en cada caso se obtuvieron una varilla y una varilla hermana. La varilla hermana se empaquetó en un bolsa de PE inmediatamente después de la separación y, a continuación, se examinó mediante FTIR en cuanto a impurezas con carbono.

- 20 Dado que las dos varillas, la varilla y la varilla hermana, fueron separadas bajo las mismas condiciones en el mismo cuerpo de soporte en forma de U, presentaron después de la separación el mismo nivel de contaminación de carbono.

- 25 La varilla policristalina que se había extendido en la mesa de trabajo durante el desmenuzamiento o bien se había conducido a través de la trituradora, estaba sometida sin embargo a continuación al entorno de los procesos de desmenuzamiento y, con ello, se contaminó eventualmente. Mediante la formación de diferencias de las concentraciones de carbono calculadas para la varilla y la varilla hermana resulta la contaminación con carbono en la superficie.

Se pudo demostrar que la contaminación adicional se podía limitar a un nivel extremadamente bajo mediante la limpieza de acuerdo con la invención mediante tratamiento térmico.

Ejemplos

- 30 En lo que sigue se explica la invención con ayuda de ejemplos.

Ejemplo 1

Después de la finalización de los procesos de tratamiento mecánicos, es decir desmenuzamiento previo y desmenuzamiento al BG (tamaño de fractura) 1 tal como se describe bajo b) desmenuzamiento del silicio policristalino, se tomó una cantidad parcial de aprox. 5 kg de silicio policristalino del tamaño de fragmento 1.

- 35 A partir de esta cantidad parcial se tomó de nuevo una muestra representativa de aprox. 0,1 kg para la determinación de la contaminación de carbono en superficie antes del proceso de limpieza térmica.

La concentración de carbono en superficie de este material se encuentra típicamente en un intervalo entre 70 y 180 ppbw.

- 40 Los 4,9 kg restantes de silicio policristalino se sometieron al proceso de limpieza térmica de acuerdo con la invención.

En este caso, el silicio policristalino a limpiar se extendió en una bandeja del proceso a base de cuarzo o silicio.

Este material se sometió a continuación, bajo una atmósfera de argón inerte sin caudal de gas, por consiguiente bajo la exclusión de oxígeno, en el horno durante un tiempo de 30 s a una temperatura de 500°C.

La sobrepresión de gas inerte era en este caso despreciablemente pequeña.

- 5 Después del proceso de limpieza térmica y del enfriamiento del silicio policristalino hasta la temperatura ambiente, se tomó de nuevo una muestra representativa de aprox. 0,1 kg de la cantidad restante para la determinación de la contaminación de carbono en superficie.

Como recipiente de muestra pueden utilizarse tanto recipientes de material sintético tales como, por ejemplo, bolsas de material sintético muy puro, como también de vidrio.

- 10 En el ejemplo se utilizó un frasco de vidrio de laboratorio de cuello ancho usual en el comercio a base de vidrio de borosilicato.

Las determinaciones de las contaminaciones de carbono en superficie de las muestras antes y después de la limpieza térmica tuvieron lugar tal como se describe previamente (análizador automático).

Estos ensayos se llevaron a cabo en un total de diez lotes de producción.

- 15 La **Tabla 1** muestra cómo mejora la concentración de carbono en superficie mediante un proceso de limpieza térmica de acuerdo con la invención sin caudal de gas inerte en el caso de silicio policristalino de un tamaño de fragmento 1.

Tabla 1

Carga	Contaminación de carbono en superficie antes de la limpieza térmica [ppmw]	Contaminación de carbono en superficie después de la limpieza térmica [ppmw]
1	0,133	0,022
2	0,085	0,025
3	0,162	0,021
4	0,096	0,027
5	0,176	0,035
6	0,142	0,022
7	0,128	0,032
8	0,157	0,022
9	0,149	0,029
10	0,121	0,026

Ejemplo 2

- 20 También aquí, después de finalizar los procesos de tratamiento mecánicos, se tomó una cantidad parcial de aprox. 5 kg de silicio policristalino del tamaño de fractura 1.

A partir de esta cantidad parcial se tomó de nuevo una muestra representativa de aprox. 0,1 kg para la determinación de la contaminación de carbono en superficie antes del proceso de limpieza térmica.

La concentración de carbono en superficie de este material se encuentra típicamente en un intervalo entre 70 y 180 ppbw.

- 25 Los restantes 4,9 kg de silicio policristalino se sometieron al proceso de limpieza térmica de acuerdo con la invención.

En este caso, el silicio policristalino a limpiar se extendió en una bandeja del proceso de cuarzo o silicio.

Este material se expuso a continuación, bajo un caudal constante de argón de 100 L/min, por consiguiente bajo la exclusión de oxígeno, en el horno durante un tiempo de 30 s a una temperatura de 500°C.

- 30 La sobrepresión de gas inerte era en este caso despreciablemente baja.

Después del proceso de limpieza térmica y del enfriamiento del silicio policristalino hasta la temperatura ambiente se tomó de nuevo una muestra representativa de aprox. 0,1 kg de la cantidad restante para la determinación de la contaminación de carbono en superficie.

Como recipiente de muestra se utilizó un frasco de vidrio de laboratorio de cuello ancho de vidrio de borosilicato.

- 5 Las determinaciones de las contaminaciones de carbono en superficie de las muestras antes y después de la limpieza térmica tuvieron lugar tal como se describe previamente (analizador automático).

Este ensayo se llevó a cabo en un total de diez lotes de producción.

La **Tabla 2** muestra cómo mejora la concentración de carbono en superficie mediante un proceso de limpieza térmica de acuerdo con la invención bajo un caudal de gas inerte en el caso de material de tamaño de fractura 1.

- 10 Los valores determinados después de la limpieza térmica se encontraban por debajo del límite de detección del analizador, por lo tanto en menos de 20 ppbw.

La limpieza térmica bajo un caudal de gas inerte es, por lo tanto, particularmente eficaz y, con ello, particularmente preferida en el marco de la invención.

- 15 **Tabla 2**

Carga	Contaminación de carbono en superficie antes de la limpieza térmica [ppmw]	Contaminación de carbono en superficie después de la limpieza térmica [ppmw]
1	0,178	< 0,020
2	0,139	< 0,020
3	0,142	< 0,020
4	0,159	< 0,020
5	0,176	< 0,020
6	0,078	< 0,020
7	0,135	< 0,020
8	0,169	< 0,020
9	0,113	< 0,020
10	0,122	< 0,020

Ejemplo 3

27 varillas de silicio policristalino, en cada caso de 10 a 20 cm de longitud y con un diámetro de en cada caso 1,6 cm, se expusieron a las condiciones del desmenuzamiento previo y del tratamiento con una trituradora.

- 20 Las varillas se depositaron en cada caso sobre una mesa de trabajo, mientras que sobre ella se desmenuzó una varilla por medio de un martillo. Además, las varillas se condujeron a través de la trituradora sin realizar desmenuzamiento alguno.

A continuación siguió un tratamiento térmico de cada una de estas varillas análogamente al **Ejemplo 2**.

Desviándose del **Ejemplo 2** tuvo lugar a continuación un proceso químico en húmedo adicional.

- 25 Se pudo demostrar que la limpieza química en húmedo adicional conduce, con respecto al **Ejemplo 2**, a valores todavía mejores para impurezas en superficie con carbono.

En este caso, hubo de utilizarse el método de medición alternativo previamente mencionado que posibilita la determinación cuantitativa de impurezas de carbono en superficie por medio de la espectroscopía FTIR de mayor poder de detección.

- 30 Como referencia servía en cada caso una varilla hermana no tratada de un cuerpo de soporte en forma de U del mismo lote de separación. En cada caso dos varillas de filamentos estaban acopladas durante la separación a través de un puente horizontal y formaban el cuerpo de soporte en forma de U para la separación de silicio. Después de la separación resultaron, después de retirar el puente, en cada caso dos varillas: varilla y varilla hermana.

Después de la separación y la retirada del puente, la varilla y la varilla hermana se empaquetaron en cada caso en una bolsa de PE.

En las 27 varillas y varillas hermanas se procedió como sigue:

La varilla hermana fue transportada a un laboratorio para la determinación de la concentración de carbono.

- 5 La varilla se condujo a través de la producción.

Para la apertura de la bolsa de PE se utilizó una tijera de material cerámico. Después de abrir la bolsa, la varilla se retiró manualmente por medio de un guante de PE muy puro.

A continuación, la varilla se colocó sobre la mesa de trabajo para el desmenuzamiento previo manual de varillas de silicio al tamaño de producción.

- 10 Se tenía que tener en cuenta que la varilla durante este recorrido permaneciera mecánicamente intacta, es decir, no se rompiera a lo largo de todos los procesos del tratamiento mecánico.

A continuación, la mesa de trabajo se cargó con una varilla de silicio procedente de la producción.

- 15 El desmenuzamiento previo tuvo lugar en una mesa de trabajo con una superficie consistente en polipropileno. Las partes laterales de la mesa estaban revestidas asimismo con polipropileno. Igualmente, se pueden utilizar también polietileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliuretano (PUR) y poliamida (PA) como superficie y para el revestimiento.

Para el desmenuzamiento se utilizó un martillo de un material resistente a la fractura, p. ej. metal duro. El mango del martillo se componía de polipropileno. Asimismo, también se pueden utilizar polietileno, poliuretano, poliamida y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF).

- 20 Durante el desmenuzamiento previo de la varilla de polisilicio procedente de la producción la varilla mantuvo un contacto directo con el silicio desmenuzado y el material sintético utilizado en la mesa de trabajo.

Con ello, la varilla se impurificó durante el desmenuzamiento previo de igual manera que el polisilicio desmenuzado de la varilla procedente de la otra porción, dado que la varilla fue frotada intensamente con material sintético de la misma manera.

- 25 A continuación tuvo lugar un desmenuzamiento del silicio desmenuzado a tamaños de fractura BG0 a BG4.

El desmenuzamiento tuvo lugar mediante una trituradora de mordazas.

Las partes de metal en la trituradora estaban revestidas con polipropileno y polietileno.

Las dos instalaciones, tanto la mesa de trabajo y el martillo para el desmenuzamiento previo como también la trituradora se encontraban en un recinto limpio de la clase menor que o igual a 100.

- 30 A continuación, el silicio desmenuzado se clasificó por medio de un tamiz mecánico en tamaños de fractura, estando revestido el tamiz mecánico con polipropileno.

Al término de los procesos de tratamiento mecánicos, la varilla se encontraba embutida en un cono de vertido a base de polisilicio desmenuzado de tamaño de fractura BG0.

- 35 Mediante este contacto intenso entre varilla y fractura de polisilicio BG0 se garantizaba que la varilla estuviera contaminada con impurezas de superficie del mismo tipo que las que están presentes en la superficie del fragmento de polisilicio BG0.

La concentración de carbono en superficie de polisilicio del tamaño de fractura BG0 oscila típicamente entre 0,400 y 0,600 ppmw.

El tiempo de permanencia de la varilla en el cono de vertido ascendió a 15 minutos.

La varilla contaminada se retiró a continuación del cono de vertido. Esto tuvo lugar manualmente por medio de un guante de PE. La varilla se empaquetó en una bolsa de PE muy pura y se selló.

La varilla empaquetada fue transportada a continuación al horno con fin de llevar a cabo la desorción térmica de acuerdo con la invención.

- 5 La bolsa de PE en la que estaba empaquetada la varilla contaminada fue abierta por medio de unas tijeras de material cerámico. La varilla se retiró y se colocó en el horno sobre una bandeja del proceso de cuarzo o silicio, utilizándose para la retirada manual y para la introducción en el horno un guante de PE muy puro.

Después tuvo lugar en el horno la limpieza térmica de acuerdo con la invención.

La varilla térmicamente tratada se sometió a continuación a un proceso de limpieza química en húmedo.

- 10 Para ello, la varilla térmicamente purificada fue tratada en un proceso químico en húmedo de tres etapas. La limpieza previa y la limpieza principal tuvieron lugar en circuitos de ácido separados.

a) Limpieza previa en decapante

20 min de limpieza en una mezcla a base de 5% en peso de HF, 8% en peso de HCl, 3% en peso de H₂O₂ a una temperatura de 22°C

- 15 decapado de material: 0,02 µm

b) Aclarado con agua muy pura de 18 MOHM durante 5 minutos a 22°C

c) Limpieza principal: Ataque con ácido durante 5 min a 8°C

HF/HNO₃ con 6% en peso de HF, 55% en peso de HNO₃ y 1% en peso de Si

decapado por ataque con ácido: aprox. 30 µm

- 20 d) Aclarado durante 5 min con agua muy pura caliente a 22°C con 18 MOHM

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

f) Secado durante 60 min con aire puro de la clase 100 a 80°C

g) Enfriamiento con aire muy puro a 22°C

- 25 Finalmente, la varilla tratada químicamente en húmedo se empaquetó mediante un guante de PE en una bolsa de PE muy puro.

Finalmente, la varilla tratada térmicamente y a continuación purificada químicamente en húmedo se examinó en cuanto a impurezas con carbono.

Para ello, la varilla se elaboró mediante FZ para formar una varilla monocristalina.

- 30 Esto condujo a que todas las impurezas que se adhieren a la superficie de la varilla, preferiblemente impurezas de carbono, sean repartidas mediante el proceso FZ en la masa del monocristal resultante.

La concentración de carbono en el silicio de la varilla estirada por FZ, se determinó mediante espectroscopía FTIR.

También la varilla hermana no tratada fue sometida a una medición de este tipo. Sin embargo, en este caso no era necesario crear primeramente un monocristal FZ. De la varilla hermana se separó un disco de silicio policristalino y se aportó a la medición por FTIR.

- 35 De este modo, se determinaron para todas las 27 varillas y para todas las 27 varillas hermanas la concentración de carbono. Las diferencias de los valores de medición de carbono a partir de las varillas y de las varillas hermanas

correspondientes proporcionan entonces los valores que pueden ser asociados a las impurezas de carbono en superficie del polisilicio.

La **Tabla 3** muestra los valores de diferencia determinados para contaminaciones en superficie de carbono.

Tabla 3

5

Muestra N°	Diferencia C [ppbw]
1	1,48
2	1,79
3	7,14
4	1,63
5	4,56
6	4,50
7	3,05
8	6,80
9	7,04
10	6,04
11	8,50
12	5,11
13	0,50
14	5,80
15	4,96
16	8,20
17	7,79
18	1,24
19	8,00
20	8,50
21	7,10
22	0,56
23	4,88
24	1,65
25	5,15
26	6,00
27	8,00

10

Con ayuda del método de medición de la varilla – varilla hermana pueden detectarse también bajas contaminaciones que se encuentran claramente por debajo de 20 ppbw. Dado que el tamaño de fragmento 0 examinado en este caso presenta de manera conocida la mayor contaminación en superficie con carbono, los resultados demuestran que el silicio policristalino de acuerdo con la invención presenta para todos los tamaños de fractura una contaminación en el intervalo reivindicado.

15

Además, resulta claro que mediante una etapa de limpieza química en húmedo adicional se puede reducir la contaminación con carbono en superficie siempre a menos de 10 ppbw, en parte a menos de 5 ppbw hasta un nivel de 0,5 ppbw.

REIVINDICACIONES

1. Fragmento de silicio policristalino con una concentración de carbono en la superficie de 0,5-35 ppbw.
2. Fragmento de silicio policristalino según la reivindicación 1, en donde la concentración de carbono en la superficie es de 0,5-20 ppbw.
- 5 3. Fragmento de silicio policristalino según la reivindicación 2, en donde la concentración de carbono en la superficie es de 0,5-10 ppbw.
- 10 4. Procedimiento para la limpieza de fragmentos de silicio policristalino con contaminaciones de carbono en la superficie, que comprende un tratamiento térmico de los fragmentos de silicio policristalino en un reactor a una temperatura de 350 a 600°C, encontrándose los fragmentos de silicio policristalino durante el tratamiento térmico en una atmósfera de gas inerte, presentando los fragmentos de silicio policristalino, después del tratamiento térmico, una concentración de carbono en la superficie de 0,5-35 ppbw.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el tratamiento térmico tiene lugar a un caudal de gas inerte constante entre 0-250 L/min.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 4 o según la reivindicación 5, en el que el gas inerte se elige del grupo que se compone de gases nobles y nitrógeno.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que como gas inerte se utiliza argón.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el tratamiento térmico tiene lugar bajo la exclusión de oxígeno.
- 20 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el tratamiento térmico tiene lugar durante un tiempo de hasta 180 segundos.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, en el que después del tratamiento térmico, los fragmentos de silicio policristalino se retiran del reactor y se enfrían hasta la temperatura ambiente bajo purgado con gas inerte.