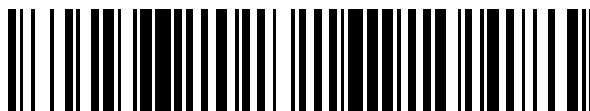


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 028**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/03** (2006.01)

**C01B 33/02** (2006.01)

**C23C 16/24** (2006.01)

**C23C 16/442** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2013 E 13166270 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2662334**

54 Título: **Granulado de silicio policristalino y su obtención**

30 Prioridad:

**07.05.2012 DE 102012207505**

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

**24.02.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERTLEIN, HARALD;  
HAUSWIRTH, RAINER y  
WEIDHAUS, DIETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 561 028 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

Granulado de silicio policristalino y su obtención

La invención se refiere a un granulado de silicio policristalino y su obtención.

5 Granulado de silicio policristalino, o de manera abreviada granulado de polisilicio, es una alternativa al polisilicio obtenido en el procedimiento de Siemens. Mientras que el polisilicio en el procedimiento de Siemens se produce como vara de silicio cilíndrica, que se debe desmenuzar antes de su elaboración subsiguiente, de modo prolongado y costoso, para dar el denominado chippoly, y purificar de nuevo, en caso dado, el granulado de polisilicio posee propiedades de material a granel, y se puede emplear directamente como material crudo, por ejemplo para la producción de monocristales para la industria fotovoltaica y electrónica.

10 El granulado de polisilicio se produce en un reactor de lecho fluidizado. Esto se efectúa mediante fluidización de partículas de silicio por medio de una corriente gaseosa en un lecho fluidizado, calentándose este dispositivo de calefacción a temperaturas elevadas. Mediante adición de un gas de reacción que contiene silicio se efectúa una reacción de pirólisis en la superficie caliente de partículas. En este caso, el silicio elemental precipita sobre las partículas de silicio, y las partículas aisladas aumentan en diámetro. Mediante la extracción regular de partículas aumentadas y adición de partículas de silicio menores como partículas germen (en el transcurso  
15 subsiguiente del documento llamadas "semilla"), el procedimiento se puede realizar continuamente, con todas las ventajas vinculadas a ello. Como gas educto que contiene silicio se describen compuestos halogenados de silicio (por ejemplo clorosilanos o bromosilanos), monosilano ( $\text{SiH}_4$ ), así como mezclas de estos gases con hidrógeno. Tales procedimientos de precipitación y dispositivos a tal efecto son conocidos, por ejemplo, por el  
20 documento US 4 786 477.

El granulado de silicio obtenido a partir del procedimiento de precipitación se distingue por una pureza elevada, es decir, por un bajo contenido en sustancias de dopaje (en especial boro y fósforo), carbono y metales.

25 Por el documento US 4 883 687 es conocido un granulado de silicio que está definido por medio de la distribución de tamaños de grano, el contenido en boro, fósforo y carbono, el contenido en polvo superficial, su densidad y densidad aparente.

En el documento US 4 851 297 se describe un granulado de polisilicio dopado, en el documento US 5 242 671 se describe un granulado de polisilicio con contenido en hidrógeno reducido.

El documento US 5 077 028 describe un procedimiento en el que se precipita un granulado de polisilicio, que se distingue por un contenido en cloro reducido, a partir de un clorosilano.

30 El granulado de polisilicio, producido actualmente a gran escala, tiene una estructura porosa, y resultando de la misma dos inconvenientes agravantes en sus propiedades:

35 en los poros se encuentra gas encerrado. Este gas se libera en la fusión, e interfiere en la elaboración subsiguiente del granulado de polisilicio. Por lo tanto se intenta reducir el contenido en gas del granulado de polisilicio. No obstante, como se describe en el documento US 5 242 671, en este caso es necesario un paso de trabajo adicional, lo que aumenta los costes de obtención, y además ocasiona una contaminación adicional del granulado.

El granulado de polisilicio no es especialmente estable a la abrasión. Esto significa que, en el caso de manejo del granulado, por ejemplo en el caso de transporte al usuario, se produce polvo de silicio fino. Este polvo interfiere en diversos sentidos:

40 interfiere en la elaboración subsiguiente del granulado de polisilicio, ya que flota en la fusión del granulado;

interfiere en el transporte del granulado dentro de la instalación de producción, ya que provoca una formación de depósito en canalizaciones y se llega a un bloqueo de válvulas;

debido a su gran superficie específica es un portador de contaminación potencial.

La abrasión conduce a pérdidas ya en la obtención de granulado de polisilicio en el lecho fluidizado.

45 En la obtención a base de monosilano como gas de educto que contiene silicio, de modo adicional a la abrasión en el proceso de precipitación, se produce desfavorablemente de manera directa polvo de silicio amorfo como consecuencia de una reacción homogénea en fase gaseosa.

Este polvo ultrafino se puede separar del producto, lo que significa igualmente, no obstante, gasto, pérdida de material y costes adicionales vinculados a la misma.

5 Por el documento US 7 708 828 es conocido un granulado de silicio policristalino que está constituido por partículas que poseen una densidad mayor que un 99,9 % de la densidad de producto sólido teórica, y con ello una fracción de poros menor que un 0,1 %, así como una rugosidad superficial  $R_a$  menor que 150 nm. Las partículas tienen preferentemente un contenido en sustancias de dopaje de boro menor que 300 ppta, preferentemente menor que 100 ppta. Las partículas tienen preferentemente un contenido en carbono menor que 250 ppba, preferentemente menor que 100 ppba. Las partículas tienen preferentemente un contenido total en metales Fe, Cr, Ni, Cu, Ti, Zn y Na menor que 50 ppbw, preferentemente menor que 10 ppbw.

10 El granulado de polisilicio según la invención se puede obtener preferentemente en un reactor de lecho fluidizado calentado por radiación.

15 El granulado de silicio policristalino altamente puro según la invención se obtiene preferentemente mediante precipitación de un gas de reacción sobre cristales germen de silicio en un lecho fluidizado. El gas de reacción está constituido preferentemente por una mezcla de hidrógeno y gas que contiene silicio, preferentemente silanos halogenados, de modo especialmente preferente por una mezcla de hidrógeno y triclorosilano (TCS). La precipitación se efectúa preferentemente a una temperatura de lecho fluidizado en la zona de reacción de 700°C a 1200°C. Los cristales germen dispuestos en el lecho fluidizado se fluidizan con ayuda de un gas de fluidización exento de silicio, preferentemente hidrógeno, y se calientan por medio de radiación térmica. La energía térmica se alimenta por medio de calefactores planos uniformemente sobre el perímetro del lecho fluidizado. En la zona de reacción, el gas de reacción que contiene silicio se deposita sobre las partículas de silicio como silicio elemental debido a una reacción CVD. Gas de reacción no transformado, gas de fluidización y productos de reacción secundarios gaseosos se eliminan del reactor. Mediante extracción regular de partículas provistas de silicio depositado del lecho fluidizado y adición de cristales germen, el procedimiento se puede realizar continuamente.

25 La temperatura del lecho fluidizado en la zona de reacción asciende preferentemente de 850°C a 1100°C, de modo especialmente preferente de 900°C a 1050°C, de modo muy especialmente preferente de 900°C a 970°C.

El gas de reacción se puede humedecer en el lecho fluidizado a través de una o varias toberas.

30 La concentración de gas de reacción que contiene silicio asciende, referido a la cantidad de gas total a través del lecho fluidizado, preferentemente a un 10 % en moles hasta un 50 % en moles, de modo especialmente preferente un 15 % en moles a un 40 % en moles. La concentración del gas de reacción que contiene silicio en la tobera de gas de reacción asciende, referido a la cantidad de gas total a través de las toberas de gas de reacción, preferentemente de un 20 % en moles a un 65 % en moles, de modo especialmente preferente de un 30 % en moles a un 65 % en moles, de modo muy especialmente preferente de un 40 % en moles a un 60 % en moles.

35 En la obtención del granulado de polisilicio se produce solamente una formación de polvo reducida. La misma, así como la abrasión menor, conducen a rendimientos elevados, ya que apenas se descarga polvo fino de lecho fluidizado, que conduce siempre a una pérdida de material en procedimientos conocidos.

40 Sin embargo, el granulado de polisilicio conocido por el estado de la técnica no presenta propiedades de cristalización especialmente buenas (propiedades de fusión, frecuencias de preparación, tiempos de preparación). Se encuentra una descripción del problema de la frecuencia de preparación y el tiempo de preparación, por ejemplo, en la patente de Wacker Siltronic AG, DE 10025870A1, párrafo 0004, 0016 y 0018, y en el documento DE19847695A1.

45 Una parte de la solución del problema es la obtención de granulado con tamaños de partícula de granulado claramente mayores. Los procedimientos de obtención para grandes partículas de granulado requieren cantidades de gas muy elevadas para la fluidización en el reactor de lecho fluidizado. Debido al mayor movimiento del lecho sólido se llega evidentemente a impurificaciones a través de la zona del fondo en lechos fluidizados sin zona de lecho fijo.

Para la obtención de granulado de polisilicio altamente puro se requieren cristales germen (semilla) altamente puros.

50 Los molinos de chorro de aire de molturación altamente pura – como se describen en el documento US 7 490 785 – ya no son empleables para tamaños de partícula mayores, con un valor medio de más de 1250  $\mu\text{m}$ , referido a la masa.

La solución técnica hasta la fecha es el empleo de un triturador de cilindros. Según el resumen del documento JP 57-067019 (Shin Etsu Hondaitai) se obtienen partículas de semilla de silicio a partir de granulado de silicio al desmenuzarse el mismo en un triturador de cilindros doble, y al fraccionarse a continuación a través de un tamizado.

5 Una contaminación de las partículas de semilla de silicio con otros elementos se impide al estar provista la superficie de los cilindros de una capa de silicio. No obstante, la unión de materiales silicio-silicio entre cilindro y material de molturación conduce a un desgaste elevado de la capa de silicio en bs cilindros, de modo que solo son posibles tiempos cortos de funcionamiento de la máquina, hasta tener que substituir los cilindros. Por consiguiente, no es posible una obtención económica de semilla.

10 El empleo de cilindros con una superficie de metal duro y geometría de ranura entre cilindros ajustada, como se describe en el documento DE 102004048948, trae una mejora esencial respecto al desgaste de cilindros, aunque en este caso se llega a una contaminación de la semilla con B, C, Zn, Ti, Mg, W, Fe, Co, Sb y Zr.

15 El empleo de una mezcla de semilla a partir de grano inferior de tamizado y semilla molturada con el triturador de cilindros proporciona una contaminación reducida, pero ésta es aún demasiado elevada para procedimientos como la cristalización GFZ o para procedimientos de cristalización progresiva en crisol en la industria de semiconductores. Es objeto del procedimiento GFZ (Granular Float Zone) la obtención de un monocristal de silicio bajo empleo de granulado fundido. A modo de ejemplo en el documento DE 102010006724A1 se describen el procedimiento y dispositivos que son apropiados para su puesta en práctica.

20 Los documentos US 5 077 028 A y US 2012/100059 A1 dan a conocer procedimientos para la obtención de granulado de silicio policristalino en un reactor de lecho fluidizado.

De la problemática descrita resulta el planteamiento del problema de la invención.

El problema se soluciona mediante granulado de silicio policristalino, que comprende una matriz compacta y una capa superficial que contiene cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.

25 El granulado de polisilicio según la invención está preferentemente exento de inclusiones de partículas ultrafinas en el intervalo de tamaños menores que 10  $\mu\text{m}$ .

El granulado de polisilicio no presenta preferentemente partículas en el intervalo de nanómetros.

En el estado de la técnica, estas partículas ultrafinas en la bola de silicio conducen a problemas en el comportamiento de fusión, velocidad de dislocación, frecuencia de preparación, valores de estabilidad, defectos de cristal y rendimiento de cristalización progresiva.

30 El granulado de polisilicio según la invención puede presentar en la matriz compacta agregados de cristalización aciculares-radiales de un tamaño de cristalita de 0,001 a 200  $\mu\text{m}$ .

El tamaño de cristalita asciende preferentemente a 0,01 a 4  $\mu\text{m}$ .

El contenido en agua del granulado de silicio se sitúa en el intervalo de 0,01 a 40 ppmw, preferentemente 0,01 a 35 ppmw, y de modo especialmente preferente de 0,01 a 0,2 ppmw.

35 El valor de cloruro del granulado de polisilicio se sitúa preferentemente en el intervalo de 9 a 39 ppmw, de modo especialmente preferente de 21 a 35 ppmw, y de modo muy especialmente preferente de 21 a 30 ppmw.

El contenido en carbono total en el granulado de polisilicio es 0,0015 a 0,09 ppma, preferentemente 0,0015 a 0,02 ppma, y de modo muy especialmente preferente de 0,0015 a 0,015 ppma.

40 El contenido en carbono en la carga a granel de granulado de polisilicio se sitúa en el intervalo de 0,0005 a 0,01 ppma, preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,005 ppma.

El contenido en flúor en el granulado de polisilicio se sitúa en el intervalo de 0,0005 a 1 ppma, preferentemente en el intervalo de 0,0005 a 0,2 ppma.

El contenido en boro en el granulado de polisilicio se sitúa en el intervalo de 0,001 a 0,09 ppba, preferentemente 0,001 a 0,008 ppba.

45 El granulado de polisilicio comprende un contenido en metal de Zn, Ti, Mg, Zr, W, Fe, Co, Sb en suma en el

intervalo de 0,001 a 1,5 ppbw, de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,03 a 1,0 ppbw.

En este caso, el contenido en Zn se encuentra en el intervalo de 0,001 a 0,4 ppbw, de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,01 a 1,0 ppbw, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 0,01 a 0,1 ppbw.

- 5 El contenido en Ti se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,5 ppbw.
- El contenido en Mg se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,1 ppbw.
- El contenido en Zr se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,02 ppbw.
- El contenido en W se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,05 ppbw.
- 10 El contenido en Fe se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,1 ppbw, de modo especialmente preferente en el intervalo de 0,0001 a 0,05 ppbw.
- El contenido en Co se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,00001 a 0,002 ppbw.
- El contenido en Sb se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,0001 a 0,007 ppbw.
- El contenido en N<sub>2</sub> se encuentra en el intervalo de 1E + 18 At/cm<sup>3</sup> a 1E + 15 At/cm<sup>3</sup>.
- El contenido en polvo fino se sitúa en el intervalo de 0,01 a 10 ppmw.
- 15 La superficie específica se sitúa en el intervalo de 0,1 a 30 cm<sup>2</sup>/g, de modo especialmente preferente en el intervalo de 1 a 25 cm<sup>2</sup>/g, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 1,5 a 15 cm<sup>2</sup>/g.
- El granulado de polisilicio se expone a un tratamiento superficial, mediante lo cual adquiere una estructura cristalina modificada.
- 20 En una forma de ejecución, la matriz comprende en este caso agregados de cristalización aciculares-radiales, mientras que la capa superficial comprende cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.
- No obstante, la invención se refiere también a granulado de silicio policristalino, en el que tanto la matriz, como también la capa superficial, comprenden cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.
- 25 Sorprendentemente, los inventores han determinado una correlación entre tamaño de granulado y tiempo de preparación, frecuencia de preparación y rendimiento exento de dislocación en la elaboración para dar monocristal. Se entiende por frecuencia de preparación el número de ensayos necesarios para la obtención de un monocristal exento de dislocación, por tiempo de preparación el tiempo del primer contacto del cristal de inoculación con la fusión de silicio hasta el fin de la cristalización progresiva del cristal de cuello delgado (véase el documento DE19847695A1). En un monocristal, obtenido con granulado de polisilicio según la invención, se miden valores de estabilidad claramente más elevados.
- 30 Se emplea preferentemente en procedimientos GFZ (600-4000 μm, preferentemente por encima de un 98 por ciento en masa en el intervalo de 600-2000 μm, con un valor medio referido a la masa en el intervalo de 1200 a 2600 μm), y en procedimientos de cristalización progresiva en crisol (600-8000 μm, preferentemente por encima de un 98 por ciento en masa en el intervalo de 600-4000 μm, con un valor medio referido a la masa en el intervalo de 1200 a 2600 μm).
- 35 Además, el granulado de polisilicio según la invención – como se ha descrito anteriormente – presenta un contenido en hidrógeno reducido. No es necesario un tratamiento térmico subsiguiente del polisilicio granulado. Esto conduce a una dispersión claramente más reducida en la fusión. El granulado de silicio se puede obtener de modo más económico mediante ahorro de un paso de tratamiento térmico subsiguiente con altas temperaturas.
- 40 El granulado de polisilicio según la invención presenta preferentemente una capa de óxido fina sobre la superficie. El grosor de la capa de óxido asciende preferentemente a menos de 3 capas atómicas, y conduce a un mejor comportamiento de fusión, menores velocidades de dislocación y menos defectos de cristalización.
- El granulado de polisilicio según la invención – como se ha descrito anteriormente – presenta preferentemente

un contenido en cloro de 9-39 ppmw. Esto conduce a un comportamiento de fusión mejorado. Durante la fase de fusión se descargan impurezas metálicas.

5 En la obtención del granulado de polisilicio según la invención, la fase gaseosa se ajusta en un intervalo de temperaturas entre 900 y 970°C, y con una fracción TCS en hidrógeno de un 20,5 a un 24 % en moles (saturación: mol (TCS)/mol (TCS+H<sub>2</sub>)).

Bajo estas condiciones de reacción se producen en la fase gaseosa partículas de nano-silicio cristalinas que, debido a las condiciones de reacción y a la velocidad de gas, ajustada a un valor elevado simultáneamente, en el intervalo de 0,7 a 2,1 m/s, preferentemente 0,8 a 1,2 m/s, no se incorporan en el silicio granulado, sino que se descargan del reactor con la corriente gaseosa.

10 En contrapartida, en el estado de la técnica, estas partículas de nano-silicio se incorporan en las partículas de silicio granulado, y ocasionan dislocaciones en la elaboración subsiguiente en la industria de semiconductores.

En el procedimiento según la invención, estas partículas de nano-silicio cristalinas se descargan del reactor con el gas de escape.

La invención se explica a continuación también por medio de las figuras 1-6.

15 La figura 1 muestra esquemáticamente un dispositivo para la puesta en práctica del procedimiento.

La figura 2 muestra esquemáticamente el recubrimiento de canalizaciones, así como el revestimiento de detección.

La figura 3 muestra esquemáticamente la matriz y la capa superficial de un granulado de silicio policristalino.

La figura 4 muestra una toma REM de granulado con agregados de cristalización aciculares radiales.

20 La figura 5 muestra una toma REM de granulado con una capa de cristalitas aciculares dispuestas en paralelo.

La figura 6 muestra tomas REM de granulado A) sin capa brillante y B) con capa brillante.

Tras la separación de la fase gaseosa (95), estas partículas de nano-silicio cristalinas (97) sirven como sustancia de empleo ideal para la obtención de pilas solares imprimibles y baterías de iones litio.

25 El gas de escape exento de producto sólido (96) se alimenta a una recuperación de gas según el estado de la técnica.

El procedimiento para la obtención de un granulado según la invención se distingue por una carga de lecho fijo con una altura en el intervalo de 100 a 1000 mm, preferentemente en el intervalo de 100 a 500 mm, y de modo especialmente preferente en el intervalo de 120 a 140 mm.

30 La carga de lecho fijo se consigue al sobresalir las toberas de gas de fondo (toberas de gas fluidizado) (10) o un distribuidor de gas de fondo sobre la placa de fondo en 100 mm, preferentemente más de 120 mm.

En esta zona de lecho fijo no se efectúa un calentamiento de paredes del reactor, y la zona de lecho fijo se sitúa por encima de 10 mm, preferentemente por encima de 50 mm por debajo de la calefacción de pared.

35 Cargas de lecho fijo alternativas sin las toberas que sobresalen sobre la placa de fondo, como por ejemplo bolas de silicio grandes o fragmentos de silicio grandes, se han mostrado desfavorables, ya que técnicamente no es posible un llenado sin impurezas ni sin rotura de piezas de la instalación.

Para evitar impurezas se ha mostrado especialmente ventajoso el llenado del lecho fijo a través de la dosificación de semilla.

40 Para una alta calidad de producto es de significado decisivo una pureza superficial del material de lecho fijo especialmente elevada. Por lo tanto se emplea granulado que se generó a partir del procedimiento según la invención, o silicio altamente puro corroído en la superficie.

Para no dañar piezas de la instalación ni la pared del reactor, se ha mostrado especialmente ventajoso un material de lecho fijo con un diámetro máximo referido a la masa de menos de 10 mm, preferentemente menos

de 6 mm.

Para mantener la contaminación superficial de la carga de lecho fijo lo más reducida posible, es preferente una esfericidad media de más de 0,8, de modo especialmente preferente más de 0,9, y de modo muy especialmente preferente más de 0,96.

- 5 Para conseguir un buen rendimiento de cristalización progresiva se ha mostrado especialmente ventajosa una semilla constituida sólo por una fracción de partículas de semilla.

El rendimiento de cristalización progresiva del silicio granulado se ha mostrado especialmente buena si el tamaño de cristalita y el tipo de cristalita de la partícula de semilla son iguales que los del silicio precipitado a partir de la fase gaseosa.

- 10 Sorprendentemente se verificó que el tipo de cristalita del granulado de silicio es influido por el tipo de cristalita de los cristales semilla.

En la obtención de estos cristales semilla se efectúa el empleo de revestimientos compuestos.

- 15 Los revestimientos compuestos están constituidos por planchas de silicio, obtenidas a partir de mono- o polisilicio altamente puro, y una capa de polisilicio situada tras las mismas, precipitada con un dopaje de nitrógeno elevado, detectable por vía analítica.

Para poder excluir siempre una contaminación de la semilla y del producto, el procedimiento según la invención se distingue por un revestimiento de detección entre los conductos tubulares y los revestimientos de silicio.

Además tiene lugar un control analítico regular de la calidad del producto.

Como material de detección especialmente apropiado se determinó silicio precipitado bajo dopaje de nitrógeno.

- 20 Sin embargo, también entran en consideración combinaciones de materiales convenientemente mensurables por vía analítica, y que no reducen la calidad del producto. En especial son apropiados metales duros, como por ejemplo wolframio y carburo de wolframio, aleaciones de acero refinado, o cerámicas, como por ejemplo circonio, óxido de circonio y óxido de aluminio. Es muy especialmente apropiado carburo de wolframio.

- 25 El nitrógeno se puede detectar convenientemente en la semilla y en superficies de producto mediante medidas SIMS en trazas reducidas, y tiene simultáneamente repercusiones negativas mínimas en la calidad de producto en la elaboración subsiguiente.

Las piezas de instrumentos en contacto con el producto son elaboradas a partir de NBR (caucho de nitrilo-butadieno).

Además, el corte de separación por tamizado se aumenta de 500  $\mu\text{m}$  a más de 750  $\mu\text{m}$ .

- 30 El corte de separación por tamizado se sitúa preferentemente en el intervalo entre 750 y 1500  $\mu\text{m}$  para el grano inferior de tamizado.

El corte de separación por tamizado se selecciona de modo que la cantidad de grano inferior de tamizado es suficiente para la obtención de semilla.

- 35 A continuación se efectúa un molturado del grano inferior de tamizado en lugar del grano objetivo de tamizado (fracción de tamizado media) en el molino de chorro de aire.

El molino de chorro de aire está revestido con un material altamente puro, preferentemente con silicio.

En el documento US 7 490 785 se encuentra una descripción detallada de un procedimiento de molturado apropiado.

- 40 Mediante estas medidas se puede impedir una contaminación de las partículas de semilla con B, C, Zn, Ti, Mg, W, Fe, Co, Sb y Zr.

Además, se purifican superficialmente trazas mínimas de impurezas a través de las cantidades de gas elevadas y a través de una temperatura de cabeza del reactor que se mantiene elevada selectivamente, por encima de

400, preferentemente por encima de 600°C.

La temperatura de la cabeza del reactor se puede ajustar mediante las cantidades de gas seleccionadas, la temperatura del lecho fluidizado, la selección de materiales para el aislamiento del reactor y la longitud tubular del reactor.

- 5 Otra ventaja de la obtención de semilla según la invención consiste en que la semilla está constituida sólo por una única fracción de partículas.

También según la invención existe la posibilidad de una obtención de un granulado de silicio altamente puro con las propiedades descritas anteriormente, que recibe adicionalmente un tratamiento superficial con una estructura de cristalización modificada.

- 10 Esta capa superficial se obtiene en un reactor de granulado como ya se ha descrito, y con una fracción TCS en hidrógeno de un 1 a un 15 % en moles, preferentemente un 5,1 a menos de un 10 % en moles, de modo muy especialmente preferente un 5,1 a un 6,9 % en moles.

- 15 El paso de procedimiento está caracterizado porque la temperatura de lecho fluidizado del reactor de revestimiento empleada en este caso diverge en menos de +/-30°C de la temperatura de precipitación del reactor de precipitación (900 a 970°C).

A continuación se describe en detalle la obtención del granulado de silicio policristalino según la invención.

- 20 En una primera etapa de proceso se precipita granulado de silicio en un reactor de lecho fluidizado (1), con una mezcla de gases, con una fracción de TCS en hidrógeno de un 20 a un 29 % en moles, preferentemente un 20,5 a un 24 % en moles, a una temperatura de lecho fluidizado (11) de 900-970°C. La mezcla de gases se compone de un gas fluidizado, preferentemente hidrógeno (10) y un gas de reacción, de modo especialmente preferente TCS en hidrógeno (9).

- 25 Se produce un granulado de silicio con una distribución de tamaños de grano (12) en el intervalo de 150 a 10000 µm, preferentemente un 98 por ciento en masa se encuentra en el intervalo 600-4000 µm, con un valor medio referido a la masa (x 50,3) en el intervalo de 1200 a 2600 µm, cuya matriz de partículas total está constituida por un silicio con tamaño de cristalita, forma de cristalita y pureza unitarios.

En este caso, la disposición de cristalita en la matriz total presenta agregados de cristalización aciculares-radiales.

Además, la matriz total no contiene inclusiones de partículas de nano-silicio.

- 30 En una segunda etapa del proceso, este granulado de silicio se divide en al menos dos o más fracciones de tamizado en una instalación de tamizado 2, con al menos una cubierta de tamizado.

La fracción de tamizado mínima (grano inferior de tamizado, SUK) se moltura a continuación a una instalación de molturación 3 para dar partículas de semilla con un tamaño en el intervalo de 100 a 1500 µm, y un valor medio referido a la masa en el intervalo de 400 a 900 µm, y se alimenta a la primera etapa del proceso como cristales semilla.

- 35 La fracción de tamizado con una distribución de tamaño de partículas en el intervalo de 600 a 8000 µm, con un valor medio referido a la masa en el intervalo de 1200 a 2600 µm, se envasa a continuación de modo preferente (90).

- 40 Se emplea preferentemente en procedimientos GFZ (600-4000 µm, preferentemente por encima de un 98 por ciento en masa en el intervalo de 600-2000 µm, con un valor medio referido a la masa en el intervalo de 1200 a 2600 µm), y en procedimientos de cristalización progresiva en crisol (600-8000 µm, preferentemente por encima de un 98 por ciento en masa en el intervalo de 600-4000 µm, con un valor medio referido a la masa en el intervalo de 1200 a 2600 µm).

- 45 Según la invención, se puede tratar superficialmente en otro reactor de lecho fluidizado (4), con una mezcla gaseosa, con una fracción TCS en hidrógeno de un 5,1 a un 6,9 % en moles, a una temperatura de lecho fluidizado de 900-970°C.

La capa precipitada sobre la superficie de partículas en el reactor de lecho fluidizado (4) está caracterizada porque la capa contiene cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.



Mediante la optimización de la forma de cristalita se puede mejorar aun ligeramente el rendimiento de cristalización progresiva del granulado de silicio tratado superficialmente (91), aunque con costes considerables.

5 La capa superficial está caracterizada además porque no contiene partículas ultrafinas de la precipitación en fase gaseosa o abrasión en el intervalo de menos de 10  $\mu\text{m}$ . Estas partículas ultrafinas conducen a inconvenientes en el rendimiento de cristalización progresiva.

La capa superficial está caracterizada además porque las impurezas se pueden adherir peor en su superficie.

Tanto el reactor de lecho fluidizado (1), como también el reactor de lecho fluidizado (4), están caracterizados porque en la placa de fondo del reactor se sitúa un lecho fijo (13) de silicio granulado con una altura de más de 100 mm, preferentemente más de 120 mm.

10 La carga de lecho fijo se consigue al sobresalir las toberas de gas de fondo (toberas de gas fluidizado) (10) o un distribuidor de gas de fondo sobre la placa de fondo en 100 mm, preferentemente más de 120 mm.

En esta zona de lecho fijo no se efectúa un calentamiento de paredes del reactor, y la zona de lecho fijo se sitúa por encima de 10 mm por debajo de la calefacción de pared.

Para evitar impurezas, el llenado del lecho fijo se realiza a través de la dosificación de semilla (50).

15 Para una alta calidad de producto es de significado decisivo una pureza superficial del material de lecho fijo especialmente elevada.

Por lo tanto se emplea granulado que se generó a partir del procedimiento según la invención, o silicio altamente puro corroído en la superficie. Este último procede, por ejemplo, del triturado fino, del procedimiento de Siemens o del procedimiento de granulado del estado de la técnica.

20 Para no dañar piezas de la instalación ni la pared del reactor, se ha mostrado especialmente ventajoso un material de lecho fijo con un diámetro máximo referido a la masa de menos de 10 mm

Para mantener la contaminación superficial de la carga de lecho fijo lo más reducida posible, para el silicio empleado es preferente una esfericidad media de más de 0,8, de modo especialmente preferente más de 0,9, y de modo muy especialmente preferente más de 0,96.

25 El lecho fijo reduce la demanda de energía específica de los reactores de lecho fluidizado mediante aislamiento térmico.

Sorprendentemente, también se consiguió una clara mejora de calidad respecto a valores de metal, fósforo y boro en el silicio granulado a través de la carga de lecho fijo.

30 El procedimiento está caracterizado preferentemente porque, para la consecución de purezas elevadas, las canalizaciones (50) en el sistema de adición y las canalizaciones en el sistema de descarga están revestidas con placas de mono- o polisilicio (200), que se obtuvieron mediante aserradura de varas de silicio, precipitadas con ayuda del procedimiento de Siemens o en un procedimiento FZ o de cristalización progresiva.

35 Para evitar impurezas, para la detección de puntos dañados en los revestimientos las varas de silicio precipitadas con dopaje de nitrógeno se elaboran adicionalmente para dar planchas de silicio y se insertan entre revestimiento y canalización (201).

Alternativamente, también entran en consideración otros materiales de detección entre revestimientos y paredes de instalación.

Estos deben estar caracterizados porque ser de pureza elevada, no reducir la calidad del producto, y ser convenientemente mensurables por vía analítica.

40 Para la consecución de los altos requisitos de pureza en la industria de semiconductores se emplean además válvulas de cierre (60).

En estas válvulas de cierre especiales, todas las piezas en contacto con el granulado de silicio están constituidas por el material NBR.

Este caucho de nitrilo-butadieno NBR está elaborado con contenido en metal especialmente reducido (por ejemplo poco Zn como catalizador).

5 La figura 3 muestra esquemáticamente una forma de cristalita que presenta agregados de cristalización aciculares-radiales en el interior de partículas (302 y 303), y una capa delgada circundante (301) con cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.

Mediante la forma de cristalita especial se alcanza un rendimiento de cristalización progresiva significativamente mejor.

El granulado está exento de Zn, Zr y boro debido a la válvula y el revestimiento de canalización con una capa de detección de silicio nitrogenado.

10 Además es pobre en Mg y polvo debido a la superficie repelente de polvo a través del tamaño de cristalita y la forma de cristalita optimizados.

15 El contenido en Cl asciende a 9 hasta 39 ppmw, de modo especialmente preferente de 21 a 35 ppmw, y de modo especialmente preferente de 21 a 30 ppmw. Forma y tamaño de cristalita resultan de tomas por microscopía electrónica de rastreo en aumento de 5000 veces de una micrografía de un granulado de polisilicio según la invención tras corrosión superficial (las muestras de granulado de polisilicio se amolan, a continuación se pulen y se corroen brevemente 5 a 10 segundos con una disolución de dicromato potásico (45 g por litro de agua) con HF al 40 % en proporción de mezcla disolución de dicromato potásico respecto a HF de 1 : 2).

20 Se determina carbono según ASTM 1391-93/2000 en muestras monocristalinas, boro y fósforo según ASTM F1389-00 en muestras monocristalinas, Sb según ASTM F1630-95 en muestras monocristalinas, metales (Zn, Ti, Mg, Zr, W, Fe, Co) análogamente a ASTM 1724-01 con ICP-MS. La medida de polvo fino se efectúa como se describe en el documento DE2009P00133, la medida de cloro con SEMI PV 10.

Superficie específica (Sv) y tamaño de partícula (fibra mínima) se miden con un Camsizer de Retsch Technology (principio de medida: análisis dinámico de imagen según ISO 13322-2, intervalo de medida: 30 µm – 30 mm, tipo de análisis: medida de secado de polvos y granulados).

25 El nitrógeno se mide con análisis SIMS, según AN456 de EAG.

El hidrógeno se determina por medio de análisis de fusión de gas según ASTM E 1447.

La superficie BET se determina análogamente a ASTM D1993.

El grosor de capa oxidica se mide por medio de espectroscopía de pérdida de energía electrónica, en capas oxidicas suficientemente gruesas con un elipsómetro según ASTM 576.

30 La medida de estabilidad se efectúa en ajuste a SEMI AUX017 en muestras monocristalinas.

### Ejemplos

Se llevaron a cabo numerosos ensayos con diferentes condiciones de proceso.

Los ejemplos según la invención, así como ejemplos comparativos con todos los parámetros de proceso importantes, así como datos de caracterización del granulado obtenido, se pueden extraer de las tablas 1– 3.

35 La tabla 1 muestra ejemplo positivo 1 y 2 para forma de cristalita: agregados de cristalización aciculares-radiales y ejemplo comparativo (ejemplo negativo) 1 para forma de cristalita: agregados de cristalización aciculares-radiales y paralelos.

40 La tabla 2 muestra el ejemplo positivo 3 para forma de cristalita: agregados de cristalización aciculares-radiales en el interior de la partícula y cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo, en una capa delgada circundante, y el ejemplo comparativo 2 para forma de cristalita: agregados de cristalización aciculares-radiales en el interior de la partícula y cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo y radiales en una capa delgada circundante.

La tabla 3 muestra el ejemplo positivo 4 y el ejemplo comparativo 3 para forma de cristalita: cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.

**Tabla 1**

	Ejemplo negativo 1	Ejemplo negativo 1	Ejemplo positivo 2
Parámetros de procedimiento	1	1	2
Diámetro de reactor 1 [mm]	600	600	600
Corriente másica de TCS (9) [kg/]	400	710	3500
Corriente volumétrica de H2 (9) [Nm3/h]	135	135	650
Corriente volumétrica de H2 (10) [Nm3/h]	310	310	1550
Peso de lecho [kg]	250	250	350
Rendimiento de calefacción del reactor [kW]	308	308	1200
Velocidad de dosificación de semilla [kg/h]	2,5	4,5	21
Temperatura de lecho fluidizado [°C]	971	960	955
Corte de tamizado (anchura de malla de tamizado) [mm]	450	750	1400
Valor medio de producto objetivo referido a la masa	1180	1300	2600
Valor medio de grano inferior de tamizado referido a la masa	380	650	1300
<b>Semilla de</b>	Molturación de grano objetivo de tamizado + grano inferior de tamizado	<b>Molturación de grano inferior de tamizado</b>	<b>Molturación de grano inferior de tamizado</b>
Valor medio de semilla referido a la masa	380	450	900
Envasado de producto	Bajo aire atmosférico puro	Bajo gas inerte	<b>Bajo gas inerte</b>
<b>Revestimientos tubulares de reactor</b>	<b>PFA y vidrio de cuarzo</b>	<b>Silicio/N-silicio</b>	<b>Silicio/N-silicio</b>
<b>Apertura de tobera de fondo sobre el fondo [mm]</b>	0	120	130

ES 2 561 028 T3

	Ejemplo negativo 1	Ejemplo negativo 1	Ejemplo positivo 2
Parámetros de producto	Parámetros de producto		
Suma Zn, Ti, Mg, Zr, W, Fe, Co, Sb: ppbw	11	0,8	0,1
Carbono: ppma	1	0,011	0,002
Carbono en carga a granel: ppma	0,02	0,002	0,001
Boro: ppba	0,1	0,003	0,005
Polvo fino ppmw	20	9	8
Superficie específica cm <sup>2</sup> /g	31	23	7
Contenido en hidrógeno del granulado de silicio: ppmw	50	0,9	0,03
Rendimiento de cristalización progresiva:	Velocidad de dislocación elevada	Velocidad de dislocación reducida	Sin dislocaciones
Forma de cristalita en el interior (matriz de partículas):	Cristalitas aciculares, paralelas y radiales	Cristalitas aciculares, radiales	Cristalitas aciculares, radiales
Forma de cristalita en la capa delgada externa:	Cristalitas aciculares, paralelas y radiales	Cristalitas aciculares, radiales	Cristalitas aciculares, radiales

**Tabla 2**

	Ejemplo negativo 2	Ejemplo positivo 3
Parámetros de procedimiento	1	3
<b>Diámetro de reactor 1[mm]</b>	600	600
Corriente másica de TCS [kg/]	710	710
Corriente volumétrica de H2 (9)[Nm <sup>3</sup> /h]	135	135
Corriente volumétrica de H2 (10) [Nm <sup>3</sup> /h]	310	310

ES 2 561 028 T3

Peso de lecho [kg]	250	250
Rendimiento de calefacción del reactor [kW]	308	308
Velocidad de dosificación de semilla [kg/h]	4,5	4,5
Temperatura de lecho fluidizado [°C]	980	950
Corte de tamizado (anchura de malla de tamizado) [mm]	650	750
Valor medio de producto objetivo referido a la masa	1220	1300
Valor medio de grano inferior de tamizado referido a la masa	640	660
<b>Semilla de</b>	Molturación de grano objetivo de tamizado + grano inferior de tamizado	Molturación de grano objetivo de tamizado + grano inferior de tamizado
Valor medio de semilla referido a la masa	390	450
Envasado de producto	<b>Bajo aire atmosférico puro</b>	<b>Bajo aire atmosférico puro</b>
<b>Diámetro de reactor 2 [mm]</b>	400	400
Corriente másica de TCS (39) [kg/]	220	65
Corriente volumétrica de H2 (39) [Nm3/h]	53	53
Corriente volumétrica H2 (40) [Nm3/h]	125	125
Peso de lecho [kg]	110	110
Rendimiento de calefacción del reactor [kW]	120	120
Velocidad de dosificación de semilla [kg/h]	20	20
Temperatura de lecho fluidizado [°C]	960	940
Semilla de	Grano objetivo de tamizado reactor 1	Grano objetivo de tamizado reactor 1

ES 2 561 028 T3

Envasado de producto	Bajo aire atmosférico puro	Bajo aire atmosférico puro
<b>Revestimientos tubulares de reactor</b>	Vidrio de cuarzo	<b>Silicio/N-silicio</b>
<b>Apertura de tobera de fondo sobre el fondo [mm]</b>	50	150
Parámetros de producto		
Suma Zn, Ti, Mg, Zr, W, Fe, Co, Sb: ppbw	1,6	0,7
Carbono: ppma	0,110	0,003
Carbono en la carga a granel: ppma	0,02	0,002
Boro: ppba	0,09	0,004
Polvo fino ppmw	11	0,04
Superficie específica cm <sup>2</sup> /g	31	21
Contenido en hidrógeno del granulado de silicio: ppmw	47	15
Rendimiento de cristalización progresiva:	No rentable, velocidad de dislocación	Velocidad de dislocación reducida
Forma de cristalita en el interior (matriz de partículas):	No identificable	Cristalitas aciculares dispuestas en paralelo
Forma de cristalita en la capa delgada externa:	No identificable	Cristalitas aciculares dispuestas en paralelo

**Tabla 3**

	<b>Ejemplo negativo 3</b>	<b>Ejemplo positivo 4</b>
Parámetros de procedimiento	1	3
Diámetro de reactor 1[mm]	400	400
Corriente másica de TCS [kg/]	5	65
Corriente volumétrica de H2 (9)[Nm3/h]	53	53
Corriente volumétrica de H2 (10)[Nm3/h]	125	125
Peso de lecho [kg]	110	110
Rendimiento de calefacción del reactor [kW]	120	120
Velocidad de dosificación de semilla [kg/h]	0,1	1
Temperatura de lecho fluidizado [°C]	975	940
Corte de tamizado (anchura de malla de tamizado) [mm]	700	750
Valor medio de producto objetivo referido a la masa	1220	1300
Valor medio de grano inferior de tamizado referido a la masa	645	650
<b>Semilla de</b>	Molturación de grano objetivo de tamizado + grano inferior de tamizado	<b>Molturación de grano inferior de tamizado</b>
Valor medio de semilla referido a la masa	399	430
Envasado de producto	<b>Bajo aire atmosférico puro</b>	<b>Bajo gas inerte</b>
<b>Revestimientos tubulares de reactor</b>	Vidrio de cuarzo	<b>Silicio/N-Silicio</b>
<b>Apertura de tobera de fondo sobre el fondo [mm]</b>	50	140

ES 2 561 028 T3

Parámetros de producto		
Suma Zn, Ti, Mg, Zr, W, Fe, Co, Sb: ppbw	1,6	0,7
Carbono: ppma	0,110	0,003
Carbono en carga a granel; ppma	0,02	0,002
Boro: ppba	0,09	0,004
Polvo fino ppmw	11	0,04
Superficie específica cm <sup>2</sup> /g	31	21
Contenido en hidrógeno del granulado de silicio: ppmw	47	15
Rendimiento de cristalización progresiva:	No rentable, velocidad de dislocación	Velocidad de dislocación reducida
Forma de cristalita en el interior (matriz de partículas):	No identificable	Cristalitas aciculares dispuestas en paralelo
Forma de cristalita en la capa delgada externa:	No identificable	Cristalitas aciculares dispuestas en paralelo



## REIVINDICACIONES

- 1.- Granulado de silicio policristalino, que comprende una matriz compacta y una capa superficial que contiene cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.
- 5 2.- Granulado de silicio policristalino según la reivindicación 1, comprendiendo la matriz compacta agregados de cristalización aciculares-radiales.
- 3.- Granulado de silicio policristalino según la reivindicación 1, conteniendo la matriz compacta cristalitas aciculares, dispuestas en paralelo.
- 4.- Granulado de silicio policristalino según una de las reivindicaciones 1 a 3, exento de inclusiones de partículas ultrafinas en el intervalo de tamaños de menos de 10  $\mu\text{m}$ .
- 10 5.- Granulado de silicio policristalino según una de las reivindicaciones 1 a 4, con un tamaño de partícula de 150  $\mu\text{m}$  a 10 mm.
- 15 6.- Procedimiento para la obtención de granulado de silicio policristalino según las reivindicaciones 1 a 5, que comprende a) producción de granulado de silicio en un reactor de lecho fluidizado a partir de una mezcla gaseosa, que contiene TCS e hidrógeno con una fracción de TCS de un 20 a un 29 % en moles, a una temperatura de lecho fluidizado de 900-970°C y una velocidad de gas de 0,7 a 2,1 m/s, empleándose en una primera etapa semillas de silicio altamente puro, b) división del granulado de silicio obtenido en este caso en una instalación de tamizado que contiene al menos una cubierta de tamizado en al menos dos o más fracciones de tamizado, molturándose una fracción de tamizado apropiada con un valor medio menor que el valor medio del granulado de silicio obtenido en la primera etapa en una instalación de molturación para dar partículas de semilla con un tamaño de 100 a 1500  $\mu\text{m}$  y un valor medio referido a la masa en el intervalo de 400 a 900  $\mu\text{m}$ , y c) alimentándose estas partículas de semilla al reactor de lecho fluidizado (1) en una segunda etapa.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, alimentándose otra fracción de tamizado con una distribución de tamaños de partícula en el intervalo de 600 a 8000  $\mu\text{m}$  y un valor medio referido a la masa en el intervalo de 1200 a 2600  $\mu\text{m}$ , un reactor de lecho fluidizado (4), que se trata superficialmente con una mezcla gaseosa que contiene TCS e hidrógeno con una fracción de TCS de un 5,1 a menos de un 10 % en moles, a una temperatura de lecho fluidizado de 870-990°C.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 o según la reivindicación 7, situándose en el reactor de lecho fluidizado (1,4), en una placa de fondo del reactor, un lecho fijo (13) constituido por silicio granulado con una altura de más de 100 mm, teniendo el silicio empleado una esfericidad media preferentemente de más de 0,8, de modo especialmente preferente más de 0,9, y de modo muy especialmente preferente más de 0,96.
- 30 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, estando revestidas las canalizaciones (50) en el sistema de adición y las canalizaciones en el sistema de descarga con planchas de mono- o polisilicio (200), estando previstas varas de silicio (201) precipitadas con dopaje de nitrógeno, elaboradas para dar planchas de silicio, entre revestimiento y canalización.
- 35 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, empleándose válvulas de cierre (60), cuyas partes en contacto con el granulado de silicio están constituidas por el material NBR.

Fig. 1

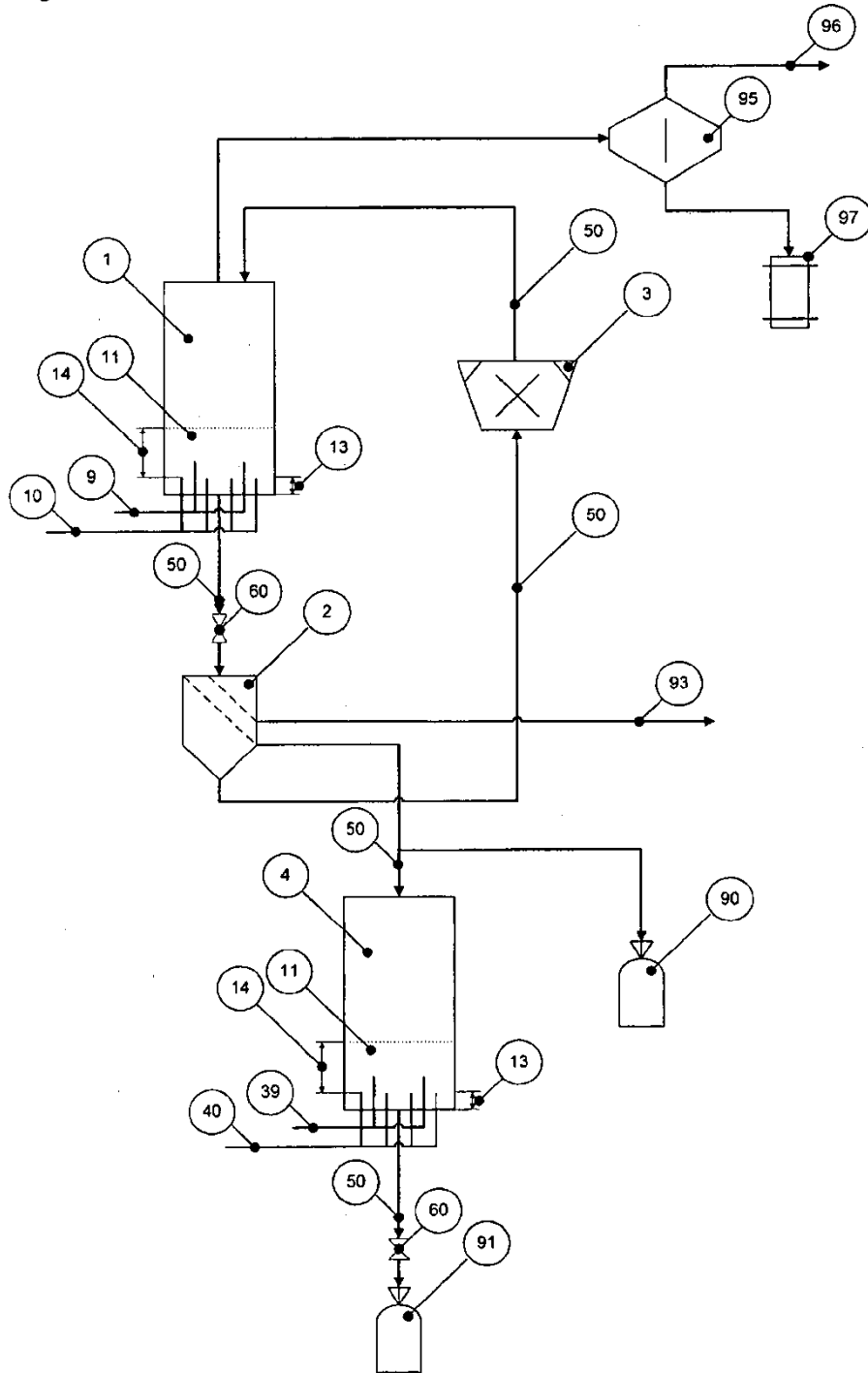


Fig. 2

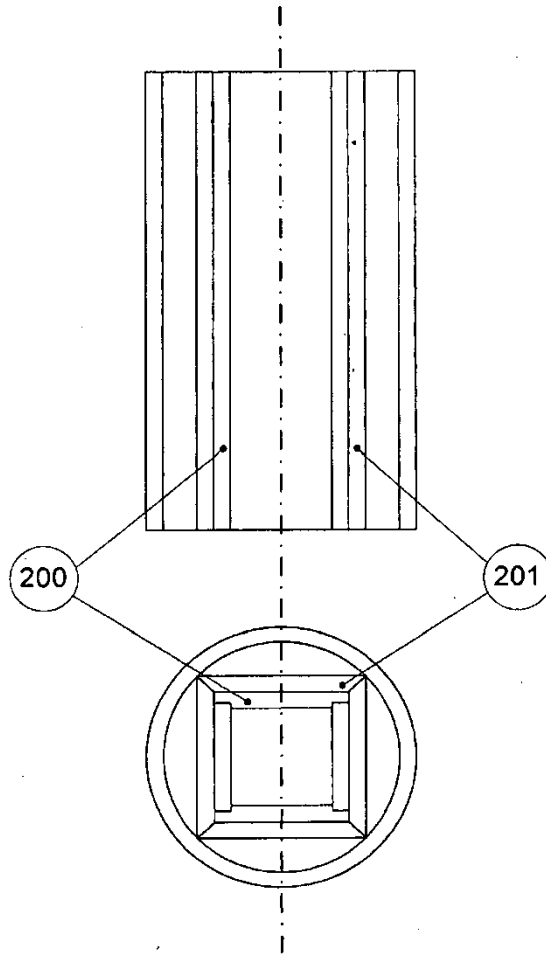


Fig. 3

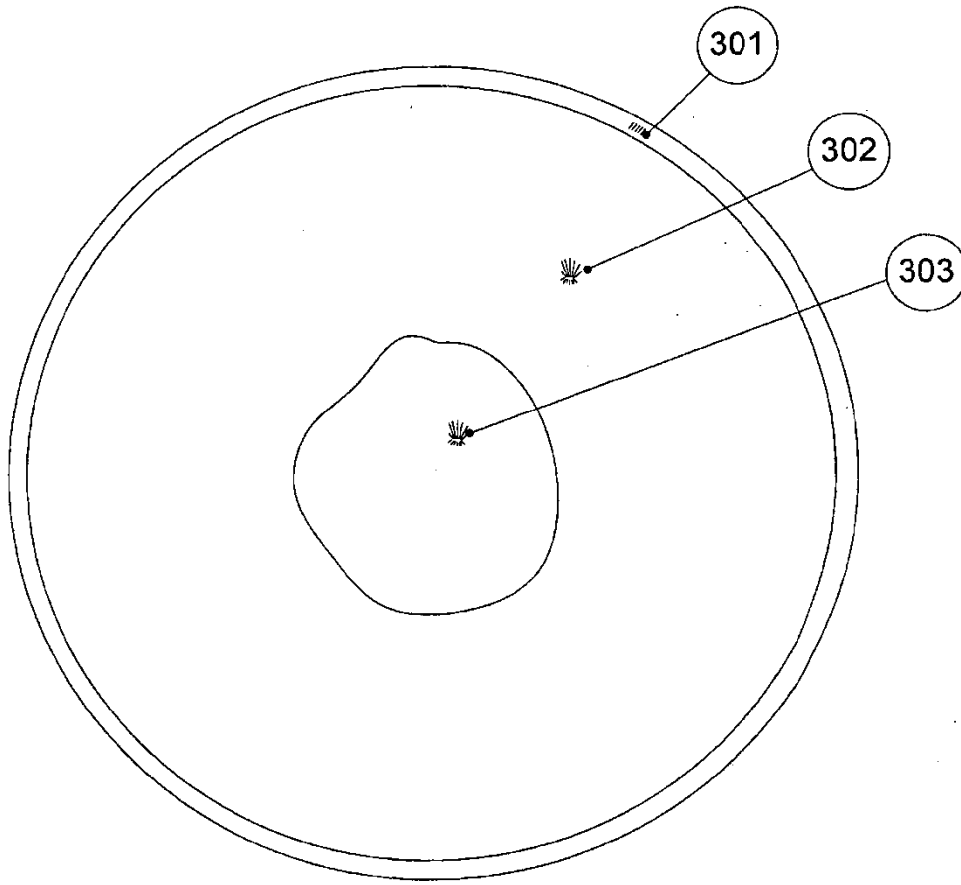


Fig. 4

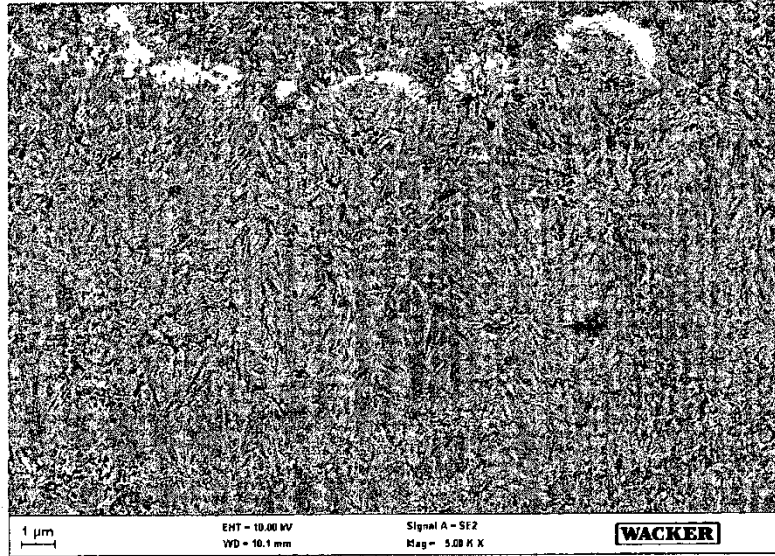


Fig. 5

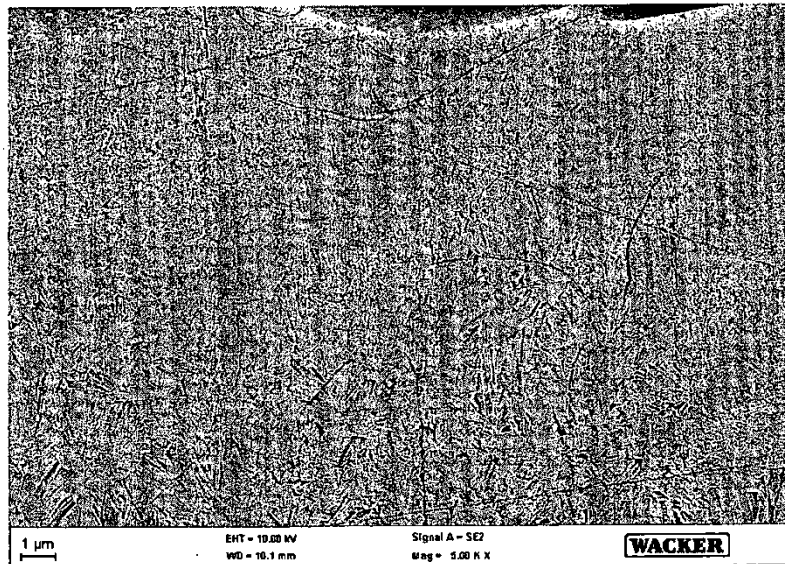
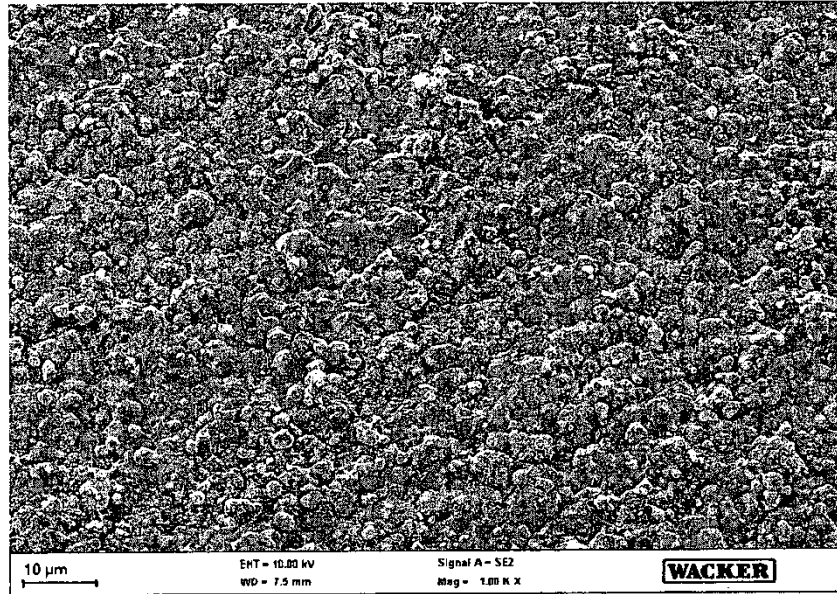


Fig. 6

A



B

