

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 480**

51 Int. Cl.:

C01B 33/029 (2006.01)

C01B 33/035 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012** **E 12809687 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2794477**

54 Título: **Vara de silicio policristalina y procedimiento para la obtención de polisilicio**

30 Prioridad:

21.12.2011 DE 102011089449

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

07.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SOFIN, MIKHAIL;
DORNBERGER, ERICH y
PECH, REINER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 576 480 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

Vara de silicio policristalina y procedimiento para la obtención de polisilicio

5 Silicio policristalino (abreviado: polisilicio) sirve como material de partida para la obtención de silicio monocristalino para semiconductores según el procedimiento de Czochralski (CZ) o fusión de zonas, así como para la obtención de silicio mono- o multicristalino según diferentes procedimientos de estirado y colada para la producción de células solares para la técnica fotovoltaica.

10 Por regla general se obtiene silicio policristalino por medio del procedimiento de Siemens. En este procedimiento se calientan cuerpos soporte, habitualmente varas filamentosas de silicio, en un reactor en forma de campana ("reactor de Siemens") mediante paso de corriente directa, y se introduce un gas de reacción que contiene hidrógeno y uno o varios componentes que contienen silicio.

Habitualmente se emplea como componente que contiene silicio triclorosilano (SiHCl_3 , TCS) o una mezcla de triclorosilano con diclorosilano (SiH_2Cl_2 , DCS) y/o con tetraclorosilano (SiCl_4 , STC). Con menor frecuencia, pero también a escala industrial, se emplea silano (SiH_4).

15 Las varas filamentosas se introducen verticalmente en electrodos que se encuentran en el fondo del reactor, a través de los cuales se efectúa la conexión al abastecimiento de corriente.

En las varas filamentosas calentadas y el puente horizontal precipita polisilicio altamente puro, mediante lo cual crece su diámetro con el tiempo.

El proceso de precipitación se controla habitualmente mediante la especificación de temperatura de vara y corriente, o bien composición de gas de reacción.

20 La medida de la temperatura de vara se efectúa con pirómetros de radiación, en la mayor parte de los casos en las superficies de las varas orientadas a la pared del reactor.

La temperatura de vara se predetermina mediante control o regulación de la potencia eléctrica, de manera estable o en dependencia del diámetro de vara.

25 La cantidad y la composición del gas de reacción se predeterminan en dependencia del tiempo o del diámetro de vara.

Una vez alcanzado un diámetro deseado se concluye la precipitación, y se enfría a temperatura ambiente las varas de silicio producidas en este caso.

30 Tras enfriamiento de las varas se abre la campana del reactor y se extraen las varas a mano o con ayuda de dispositivos especiales, los denominados auxiliares de desmontaje (véase, por ejemplo, el documento EP 2 157 051 A2) para la elaboración subsiguiente, o bien para el almacenaje intermedio.

Tanto el almacenaje, como también la elaboración subsiguiente, sobre todo un desmenuzado de las varas, una clasificación y un envasado de piezas fracturadas, se efectúan generalmente bajo condiciones ambientales especiales en espacios climatizados, lo que impide una impurificación del producto.

35 Sin embargo, entre el momento de apertura del reactor y hasta el almacenaje, o bien elaboración subsiguiente, el material precipitado está expuesto a influencias ambientales, en especial partículas de polvo.

Morfología y microestructura de la vara creciente se determinan por los parámetros del proceso de precipitación.

40 La precipitación con TCS, o bien su mezcla con DCS y/o STC, se efectúa habitualmente a temperaturas de vara entre 900 y 1100°C, una alimentación de componente(s) que contiene(n) silicio (en suma) de 0,5 a 10 kmol/h por 1 m² de superficie de vara, situándose la fracción molar de este(estos) componente(s) en la corriente de gas de alimentación (en suma) entre un 10 % y un 50 % (el 90 % a 50 % restante es habitualmente hidrógeno).

Los datos de temperatura de vara en este caso y en otros puntos se refieren (si no se menciona explícitamente) a valores que se miden en la zona de vara vertical al menos 50 cm por encima del electrodo y al menos 50 cm por debajo del puente.

45 En otras zonas, la temperatura puede diferir claramente de ésta. Por ejemplo en la curva interior del puente se miden valores significativamente más elevados, ya que en esta zona el flujo de corriente se distribuye de otro

modo.

Las varas de silicio policristalinas precipitadas en estas condiciones son gris mate, y están constituidas por cristalitas con un tamaño medio de 1 a aproximadamente 20 μm .

5 El tamaño de cristalita se puede estimar, por ejemplo, por medio de microscopía óptica. La microscopía electrónica (REM) permite un registro espacial de casi cada grano de Si aislado, lo que posibilita una medida más exacta del tamaño de cristalita medio a través de una valoración estadística.

Debido a las más diversas formas de granos de silicio, su tamaño se determina por lo general matemáticamente a partir del área (para la conversión se supone la forma redonda de sección transversal idealizada).

10 Debido a la fuerte curvatura superficial, especialmente en material poroso e irregular, la medida de la rugosidad no se lleva a cabo generalmente a través de un tramo de ensayo Lt de 15 mm (como prescribe DIN EN ISO 4288), sino a través del tramo de ensayo de 1,5 mm. Este método adaptado se aplicó en todas las medida de rugosidad en el ámbito de la invención.

15 En la precipitación con silano, que se lleva a cabo a temperaturas (400-900°C), flujos (0,01 a 0,2 kmol/h de silano por 1 m² de superficie de polvo) y concentraciones (0,5-2 % de silano en el hidrógeno) claramente menores, las varas de polisilicio están constituidas por cristalitas claramente menores (0,01-0,5 μm). La superficie de las varas es igualmente gris mate y presenta valores de rugosidad de 2,5-3,5 μm .

La morfología de las varas precipitadas puede variar de material compacto y liso (como se describe, por ejemplo, en el documento US 6 350 313 B2) hasta muy poroso e irregular (como se describe, a modo de ejemplo, en el documento US2010/219380 A1).

20 Las varas compactas son caras en la producción, pero frecuentemente conducen a mejores rendimientos en pasos de cristalización subsiguientes.

El aumento de los parámetros básicos descritos anteriormente (temperatura de las varas, flujo específico, concentración) conduce en general al aumento de la velocidad de precipitación, y con ello a la mejora de la rentabilidad del proceso de precipitación.

25 Sin embargo, cada uno de estos parámetros está expuesto a límites naturales, en cuyo rebasamiento se interfiere en el proceso de obtención (según configuración de reactor empleado los límites son algo diferentes).

Por ejemplo, si la concentración de componente(s) que contienen Si se elige demasiado elevada, se llega, en caso dado, a precipitación en fase gaseosa homogénea.

30 Una temperatura de vara muy elevada puede conducir a que la morfología de las varas de silicio a precipitar no sea suficientemente compacta para poner a disposición un área de sección transversal suficiente para el flujo en aumento con el diámetro de vara creciente.

En este caso, una densidad de corriente que aumenta demasiado puede ocasionar la fusión de silicio.

35 En el caso de varas con gran diámetro (a partir de 120 mm), la selección de temperatura es aún más crítica, ya que, incluso en el caso de morfología compacta, silicio se puede licuar en el interior de la vara (debido a las altas diferencias de temperatura entre la superficie y el centro de la vara).

También requisitos en el producto por parte de clientes de la industria de semiconductores y solar limitan claramente los intervalos de parámetro de proceso.

Por ejemplo para aplicaciones FZ se requieren varas de silicio que estén sensiblemente exentas de grietas, poros, fugas, irregularidades, etc, y sean con ello homogéneas, herméticas y sólidas.

40 Además, para un mayor rendimiento en el estiramiento FZ, éstas debían presentar preferentemente una microestructura especial. Tal material y el procedimiento para su obtención se describen, a modo de ejemplo, en el documento US2008/286550 A1.

45 Para la obtención de varas de carga posterior y las denominadas varas cortadas, que se emplean principalmente en el procedimiento CZ para el aumento del grado de llenado de crisol, se requieren igualmente varas crudas de silicio policristalino, igualmente exentas de grietas y pobres en tensión.

En el estado de la técnica se supone que la microestructura del polisilicio empleado no juega ningún papel en procedimientos CZ. En el acabado mecánico de varas cortadas, varas FZ y de carga posterior por medio de aserradura se impurifica en gran medida su superficie. Por este motivo, por regla general estos productos pasan aún por un paso de purificación a continuación.

- 5 Sin embargo, para la mayor parte de aplicaciones, las varas de silicio policristalinas se fragmentan en piezas pequeñas, que habitualmente se clasifican a continuación según tamaños.

A modo de ejemplo en el documento US 2007/235574 A1 se describe un procedimiento y un dispositivo para el desmenuzado y la clasificación de polisilicio.

- 10 En la elaboración a fragmentos se acepta como material de partida varas con grietas y otros defectos materiales. Tampoco la microestructura de las varas policristalinas se considera relevante en el estado de la técnica.

No obstante, la morfología de varas policristalinas, así como de fragmentos producidos a partir de las mismas, tiene una fuerte influencia en el resultado del producto.

- 15 Habitualmente, una morfología porosa e irregular tiene un efecto negativo sobre el comportamiento de cristalización.

Esto se refiere en especial medida al exigente procedimiento CZ, en el que, debido a rendimientos no aceptables desde el punto de vista económico, no se pueden emplear fragmentos porosos ni irregulares.

- 20 Otros procedimientos de cristalización (por ejemplo la colada en lingotes, la más frecuentemente empleada para la obtención de pilas solares) son menos sensibles a la morfología. En este caso, la influencia negativa del material poroso e irregular se puede compensar económicamente por sus menores costes de obtención.

Para la mejora del rendimiento en pasos de cristalización subsiguientes, los fragmentos de silicio producidos en el desmenuzado de varas de silicio se pueden tratar de modo subsiguiente.

A modo de ejemplo se puede aumentar la calidad de producto por medio de un paso de purificación.

- 25 La purificación, que se efectúa normalmente por vía química en húmedo con uno o varios ácidos o mezclas de ácidos (véase, por ejemplo, el documento US 6 309 467 B1), es muy compleja y costosa, pero mejora generalmente las propiedades de producto.

Sin embargo, en el caso de fragmentos de silicio con morfología porosa, o bien irregular, la purificación química en húmedo no puede ocasionar una mejora del rendimiento.

- 30 La tarea de la presente invención consistía en encontrar un nuevo procedimiento económico para la obtención de silicio policristalino, que modifica sus propiedades de tal manera que se posibilita un buen rendimiento de estiramiento en pasos de cristalización subsiguientes, especialmente en aplicaciones CZ monocristalinas. Es especialmente ventajoso si se mejora el rendimiento de estiramiento de varas de silicio porosas e irregulares, o bien de fragmentos de Si producidos a partir de las mismas, ya que este material se puede obtener del modo más conveniente.

- 35 La tarea de la invención se soluciona mediante una vara de silicio policristalina, que comprende una capa externa de silicio policristalino con un grosor de 0,01 a 20 mm, conteniendo esta capa externa cristalitas con un tamaño medio de más de 20 μm a un máximo de 80 μm .

El tamaño medio de cristalitas de la capa externa asciende preferentemente a 25-60 μm , de modo especialmente preferente 30-60 μm , de modo muy especialmente preferente 35-55 μm .

- 40 La vara de silicio policristalina presenta preferentemente una estructura porosa o irregular por debajo de la capa externa.

La estructura en el interior de la vara de silicio policristalina es preferentemente del mismo tipo (es decir, presenta en el interior la misma estructura cristalina, tamaño de cristalita, etc), comprendiendo poros, fugas, ranuras, grietas y huecos).

- 45 La capa externa está constituida preferentemente por cristalitas con un tamaño medio que es mayor que el tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa.

El tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa asciende preferentemente a 1 μm hasta un máximo de 20 μm .

El tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa asciende preferentemente a 218 μm .

El tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa asciende preferentemente a 10-17 μm .

- 5 El tamaño medio de cristalitas de la capa externa asciende preferentemente a 25-80 μm , y el tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa asciende a 1-20 μm .

El tamaño medio de cristalitas de la capa externa asciende preferentemente a 30-60 μm , y el tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa asciende a 1-25 μm .

- 10 El tamaño medio de cristalitas de la capa externa asciende preferentemente a 35-55 μm , y el tamaño medio de cristalitas por debajo de la capa externa asciende a 1-30 μm .

La rugosidad superficial asciende preferentemente a 4-10 μm , de modo especialmente preferente a 5-8 μm .

Los inventores han descubierto que una modificación de parámetros de proceso durante un segundo paso de precipitación conduce a un producto mejorado.

- 15 La obtención de tal vara de silicio policristalina prevé la puesta en práctica de la parte final del proceso de precipitación en el procedimiento de Siemens, es decir, el segundo paso de precipitación, bajo condiciones especiales.

- 20 Por lo tanto, la tarea de la invención se soluciona también mediante un procedimiento para la obtención de polisilicio mediante introducción de un gas de reacción que contiene un componente que incluye silicio e hidrógeno en un reactor, mediante lo cual se precipita silicio policristalino en forma de varas, caracterizado por que en un segundo paso de precipitación concluyente, que tiene una duración de 0,1 a 50 horas, una temperatura de las varas se aumenta en al menos 50°C frente a un primer paso, y asciende a más de 1100°C, ascendiendo una concentración de componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 5 % en moles o menor, y una alimentación de componentes que contienen silicio a 0,25 moles por 1 m^2 de superficie de vara o menor, en el segundo paso de precipitación concluyente.

- 25 De este modo, los inventores han descubierto que resultan varas de silicio, así como – tras su desmenuzado – fragmentos de silicio con propiedades ventajosas para pasos de cristalización subsiguiente si en las últimas 0,1 a 50 horas, preferentemente 0,5 a 10 horas de precipitación, que se efectúa con TCS o su mezcla con DCS y/o con STC, los parámetros de proceso en el segundo paso se modifican como sigue:

- 30 - la temperatura de vara se aumenta a más de 1100°C, preferentemente a más de 1150°C, y en al menos 50°C en comparación con el primer paso de precipitación, y
- la concentración del (de los) componente(n) que contiene(n) silicio (en suma) se reduce a un 5 % en moles o menos, preferentemente a un 3 % en moles o menos y
- la alimentación del (de los) componente(s) que contienen silicio en el reactor de precipitación (en suma) se reduce a 0,25 kmol/h por 1 m^2 de superficie de vara o menos, preferentemente a 0,1 kmol/h por 1 m^2 de superficie de vara o menos.
- 35

En estas condiciones se produce una capa externa en las varas, que se diferencia claramente del material en el interior de las varas, y concede propiedades convenientes al producto, que ejercen un efecto positivo en el resultado en pasos de cristalización subsiguientes.

- 40 Esto era sorprendente ya que, hasta la fecha, en el estado de la técnica se partió de que la microestructura de las varas policristalinas en el procedimiento CZ no juega ningún papel. Era especialmente sorprendente que ya una capa superficial delgada, de 0,01 a 20 mm, con estructura de cristalita modificada condujera a un rendimiento de estiramiento claramente mejor.

- 45 La ventaja especial de la invención consiste en que el último paso con propiedades especiales se puede aplicar también a varas de silicio con morfología porosa e irregular, que tienen costes de obtención claramente menores en comparación con material compacto y liso.

De este modo, estas varas o fragmentos de silicio, que se producen en la fragmentación de varas según la invención, se pueden emplear en la subsiguiente cristalización sin pérdidas en el rendimiento o en la productividad.

En este procedimiento según la invención se producen varas de silicio policristalinas, que aún no son conocidas en el estado de la técnica.

5 Como se ha descrito anteriormente, éstas se distinguen, entre otras cosas, por que presentan una capa policristalina externa que presenta un grosor entre 0,01 y 20 mm, preferentemente entre 0,1 y 10 mm, de modo muy especialmente preferente entre 0,1 y 5 mm, y en comparación con las capas internas precipitadas presentan una microestructura más grosera.

La precipitación de silicio policristalino se efectúa preferentemente en varas filamentosas de silicio calentadas mediante paso de corriente directo.

10 Una vara filamentosas se forma a partir de dos varas verticales y una vara horizontal, formando la vara horizontal un puente enlazante entre las varas verticales (= cuerpo soporte en forma de u).

Como componente del gas de reacción que contiene silicio se emplea preferentemente TCS o una mezcla de TCS y DCS, o una mezcla de TCS y STC.

15 Preferentemente, durante el primer paso de precipitación el paso de corriente a través de la vara filamentosas está regulado de modo que la temperatura de vara se sitúa entre 1000 y 1100°C (en este caso, la temperatura medida en el lado inferior del puente se sitúa entre 1300 y 1413°C). La temperatura del gas de reacción en el reactor se mide y se ajusta de modo que asciende a lo sumo a 650°C, y la corriente cuantitativa de mezcla de clorosilano se ajusta a su valor máximo en menos de 30 horas, preferentemente en menos de 5 horas, a partir del comienzo de la alimentación de mezcla de clorosilano.

La invención se explica a continuación por medio de las figuras 1 y 2.

20 La figura 1 muestra la microestructura de una vara según la invención (perpendicular al eje de vara).

La figura 2 muestra una comparación de superficie de varas según la invención (izquierda, brillante) y varas según el estado de la técnica (derecha, mate).

La figura 1 muestra la microestructura de la zona externa de la vara de silicio policristalina según la invención.

25 En la parte derecha de la figura 1 es visible una microestructura de capa externa claramente más grosera en comparación con el interior de la vara (izquierda). El grosor de la capa externa asciende aproximadamente a 0,8 mm.

La capa externa se forma a partir de microcristalitas, que tienen un tamaño en media de 30 µm o más, preferentemente 50 µm o más.

30 La rugosidad de la superficie Ra (medida según DIN EN ISO 4288, pero a través del tramo de ensayo más corto de 1,5 mm) asciende en este caso a 5 mm o más.

Además, las varas según la invención se distinguen de las del estado de la técnica preferentemente por que son brillantes.

En la figura 2 se muestran las varas A brillantes según la invención en comparación con las varas B gris mate del estado de la técnica.

35 Otra característica que diferencia las varas de silicio policristalinas según la invención de las varas conocidas en el estado de la técnica es su comportamiento frente a ácidos.

40 En la inmersión de una vara de silicio conocida (o bien de un fragmento producido a partir de la misma, que contiene superficie externa de la vara original) en una mezcla 1 : 1 de HNO₃ al 20 hasta al 30 %, y HF al 2 hasta al 3 %, se observa la formación de burbujitas de hidrógeno (en el fragmento en la superficie, que procede de la superficie de la vara original, pero no en el área de rotura) ya después de 160 segundos, mientras que en el vara según la invención ésta comienza sólo después de 180 segundos.

El nuevo procedimiento no tiene influencia sobre el comportamiento de rotura.

La vara de polisilicio según la invención, que contiene una capa externa de cristalinidad gruesa, se puede desmenuzar como una vara conocida sin esta capa.

Esta proporciona la misma distribución de tamaños de fragmento, la misma esfericidad y la misma proporción anchura/longitud de fragmentos que una vara de polisilicio conocida.

5 También es concebible un proceso de precipitación en el que la capa de cristalinidad gruesa se genera mediante la conversión de parámetros de proceso descrita anteriormente, y de este modo se obtiene varas de polisilicio con un tipo de estructura en capas de cebolla.

No obstante, se mostró que de este modo se puede mejorar sólo insignificamente el rendimiento de estiramiento en los subsiguientes pasos de cristalización en comparación con las varas con una capa externa.

10 El desmontaje de varas de silicio del reactor se efectúa preferentemente una vez concluida la precipitación, mientras que las varas son circuladas por un gas exento de contaminación. Esto impide el contacto del aire ambiental con las varas. Preferentemente se emplea nitrógeno o un gas noble como gas exento de contaminación. Preferentemente se emplea nitrógeno o argón. Respecto al procedimiento en el lavado del reactor, o bien de las varas, con gas inerte, así como al acondicionamiento técnico en detalle, se hace referencia al documento US 7 927 571 en su totalidad.

15 Preferentemente se revisten con saquitos los pares de varas de silicio, o bien cuerpos soporte precipitados, antes del desmontaje.

Los saquitos están constituidos preferentemente por una lámina de polímero, de modo especialmente preferente por una lámina de polietileno.

20 Mediante este modo de proceder especial en el desmontaje de saquitos del reactor de precipitación se puede mejorar adicionalmente el rendimiento de las varas de polisilicio, o bien de fragmentos producidos a partir de las mismas, en pasos de cristalización subsiguientes.

Las varas de silicio se desmenuzan en fragmentos, se desempolvan y en caso dado se purifican tras desmontaje del reactor.

25 El desempolvado se efectúa preferentemente como se describe en las solicitudes no prepublicadas con el número de expediente de solicitud EP 11178284.3, o bien US 13/197977, a las que se hace referencia en su totalidad en este caso.

En este procedimiento para la obtención de polisilicio mediante introducción de un gas de reacción que contiene un componente que incluye silicio e hidrógeno en un reactor, mediante lo cual se precipita silicio policristalino en forma de varas, una vez concluida la precipitación, el silicio policristalino se recorre por un gas exento de contaminación, se reviste con un saco de material sintético, y se retira del reactor.

30 La precipitación de polisilicio se efectúa preferentemente en un cuerpo soporte en forma de U constituido por silicio. Durante la precipitación, el reactor está cerrado herméticamente. El cuerpo soporte en forma de U se calienta mediante paso de corriente directa. El gas de reacción se introduce en el reactor en un conducto de alimentación, mediante lo cual se precipita silicio del gas de reacción sobre el cuerpo soporte en forma de U, y aumenta el diámetro del mismo. Se produce un par de varas policristalino en forma de U.

35 El gas de escape producido en la precipitación se elimina del reactor mediante un conducto de descarga. Al concluir la precipitación – si se ha alcanzado el diámetro deseado – se enfría a temperatura ambiente el cuerpo soporte, o bien el par de varas. El reactor se abre, y el cuerpo soporte se retira del reactor.

40 Comenzando en la apertura del reactor hasta la extracción del cuerpo soporte, o bien del par de varas del reactor, se conduce un gas exento de contaminación a través del conducto de alimentación y el conducto de descarga en el reactor abierto. Preferentemente se emplea como gas exento de contaminación nitrógeno o un gas noble. Preferentemente se emplea nitrógeno o argón.

Respecto al procedimiento en el lavado del reactor, o bien de las varas con gas inerte, así como al acondicionamiento técnico, se hace referencia al documento US 7 927 571 en su totalidad.

Esto impide un contacto de aire ambiental con las varas.

45 Además, el cuerpo soporte, o bien el par de varas, se reviste con un saquito constituido por un material sintético antes del desmontaje.

Los saquitos empleados están constituidos preferentemente por una lámina de polímero o por una lámina de

polietileno.

A través de este modo de proceder especial en el desmontaje de las varas del reactor se puede mejorar el rendimiento de las varas de polisilicio, o bien fragmentos generados a partir de las mismas, en pasos de cristalización subsiguientes, como muestra el ejemplo 5.

5 Ejemplos

A continuación se explica la invención por medio de ejemplos y ejemplos comparativos.

A tal efecto se obtuvieron varas de silicio policristalinas con diversos procesos de precipitación. A continuación se desmenuzaron en fragmentos las varas de silicio obtenidas. Estas se emplearon finalmente en un proceso de estiramiento CZ.

- 10 Para la valoración del resultado de estiramiento se recurrió al rendimiento, que muestra qué porcentaje de material policristalino empleado se pudo transformar en un monocristal útil exento de deformación.

En todos los ensayos alistados a continuación se estiraron monocristales de silicio con el mismo proceso de estiramiento CZ (pesada de crisol 90 kg, diámetro de cristal 8 pulgadas, orientación de cristal <100>, velocidad de estiramiento 1 mm/h).

- 15 En el caso de empleo de otros procesos de estiramiento, estos materiales diferentes presentan un comportamiento relativamente similar, pudiendo variar los índices de rendimiento absolutos según grado de dificultad del proceso de estiramiento.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Se precipitaron varas de silicio compactas policristalinas según el estado de la técnica.

- 20 El correspondiente proceso es conocido por el documento US 2010/219380 A1. Las condiciones correspondían a las mostradas en el ejemplo comparativo 1.

El tamaño de cristalita medio en el material precipitado ascendía aproximadamente a 11 μm . La rugosidad de la superficie Ra se situaba en 3,6 μm .

Finalmente se rompieron las varas en fragmentos – como se describe en el documento US 2007/235574 A1 –.

- 25 A continuación se efectuó un tratamiento químico en húmedo de los fragmentos, como se da a conocer en el documento US 2010/001106 A1.

En el caso de empleo de este material en el proceso de estiramiento descrito anteriormente se pudo alcanzar en media un rendimiento de un 95,4 %.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

- 30 También en este caso se precipitaron varas de silicio compactas policristalinas según el estado de la técnica (véase el documento US 2010/219380 A1, ejemplo comparativo 1).

Como en el ejemplo 1, el tamaño de cristalita medio en el material precipitado ascendía a 11 μm , y la rugosidad de la superficie Ra se situaba en 3,6 μm .

- 35 A continuación se rompieron las varas en fragmentos de silicio en medio pobre de contaminación, y se desempolvaban las mismas.

No se efectuó un tratamiento químico en húmedo.

Con este material se pudo alcanzar un rendimiento de un 90,8 % en el estiramiento.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

- 40 En este caso se precipitaron varas de silicio policristalinas porosas e irregulares según el estado de la técnica (véase el documento US 2010/219380 A1, ejemplo 1).

El tamaño de cristalita medio en el material precipitado ascendía aproximadamente a 16 μm , y la rugosidad de la superficie se situaba en 4,1 μm .

A continuación se rompieron las varas en fragmentos de silicio en medio pobre de contaminación, y se desempolvaban las mismas.

5 Con este material se alcanzó el rendimiento de solo un 67,3 %.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

En este ejemplo se precipitaron varas de silicio policristalinas porosas e irregulares según el estado de la técnica (como se describe en el documento US 2010/219380 A1, ejemplo 1).

10 Como en el ejemplo 3, el tamaño de cristalita medio en el material precipitado ascendía a 16 μm y la rugosidad de la superficie Ra se situaba en 4,1 μm .

A continuación se rompieron las varas según el documento US 2007/235574 A1 en fragmentos de silicio, que se purificaron por vía química en húmedo según el documento DE102008040231 A1.

En el estiramiento de este material, el rendimiento se situaba en media en un 68,1 %.

Ejemplo 5

15 En este ejemplo se procedió como en el ejemplo 2, con la diferencia de que, tras la precipitación, las varas de polisilicio se revistieron con saquitos de polietileno y se extrajeron del reactor de precipitación bajo atmósfera de nitrógeno.

Mediante esta modificación se pudo aumentar el rendimiento sorprendentemente en un 2,1 % a un 92,9 % en el estiramiento de monocristales.

20 Ejemplo 6

En este ejemplo se precipitaron varas de polisilicio compactas.

La precipitación transcurrió hasta el diámetro de 149 mm, como se describe en el documento US 2010/219380 A1, ejemplo comparativo 1.

25 Después se modificaron los parámetros de proceso como sigue: se aumentó temperatura de vara en 120°C a 1150°C, se redujo la alimentación de TCS a 0,05 kmol/h por 1 m² de superficie de vara, y la concentración de TCS a un 4 % en moles.

Se mantuvo estos parámetros de proceso hasta que las varas habían alcanzado el diámetro de 150 mm.

Las varas obtenidas según la invención eran brillantes y presentaban una capa externa de grosor 0,5 mm, con una microestructura claramente más gruesa.

30 El tamaño de cristalita medio ascendía a 11 μm en el interior de las varas y a 37 μm en la capa externa.

La rugosidad de la superficie de vara tenía un valor Ra de 5,1 μm .

A continuación se rompieron las varas en fragmentos de silicio en medio pobre en contaminación, y se desempolvaban las mismas.

Con este material según la invención se pudo conseguir un rendimiento de un 95,2 % en el estiramiento.

35 Ejemplo 7

En este ejemplo se precipitaron varas de silicio policristalinas porosas e irregulares.

La precipitación transcurrió hasta 148 mm esencialmente como se describe en el documento US 2010/219380 A1, ejemplo 1. La temperatura de vara se situaba en 1075°C (en este caso, la temperatura medida en el lado inferior de los fragmentos, como se describe en el mismo, ascendía a 1300 hasta 1413°C).

ES 2 576 480 T3

Después se modificaron los parámetros de proceso como sigue: se aumentó temperatura de vara en 125°C a 1200°C, se redujo la alimentación de la mezcla de TCS/DCS a 0,03 kmoles/h por 1 m² de superficie de vara, y la concentración de TCS/DCS a un 3 % en moles.

Se mantuvo estos parámetros de proceso hasta que las varas habían alcanzado el diámetro de 150 mm.

- 5 Las varas obtenidas según la invención eran de color gris brillante, y presentaban una capa externa de grosor 1,0 mm, con una microestructura claramente más gruesa.

El tamaño de cristalita medio ascendía a 16 µm en el interior de las varas y a 52 µm en la capa externa.

La rugosidad de la superficie de vara tenía un valor Ra de 5,6 µm.

- 10 A continuación se rompieron las varas en fragmentos de silicio en medio pobre en contaminación, y se desempolvaron las mismas.

Con este material según la invención se pudo alcanzar el rendimiento de un 93,2 % en estiramiento.

REIVINDICACIONES

- 1.- Vara de silicio policristalina, que comprende una capa externa de silicio policristalino con un grosor de 0,01 a 20 mm, conteniendo esta capa externa cristalitas con un tamaño medio de más de 20 μm a un máximo de 80 μm .
- 5 2.- Vara de silicio policristalina según la reivindicación 1, presentando la capa externa una rugosidad superficial de 4-10 μm .
- 3.- Vara de silicio policristalina según la reivindicación 1 o según la reivindicación 2, que presenta una superficie brillante.
- 10 4.- Vara de silicio policristalina según una de las reivindicaciones 1 a 3, que presenta una estructura del mismo tipo por debajo de la capa externa, comprendiendo esta estructura poros, fugas, ranuras, grietas y huecos.
- 5.- Empleo de una vara de silicio policristalina según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la obtención de fragmentos de silicio policristalinos mediante desmenuzado.
- 15 6.- Procedimiento para la obtención de una vara de silicio policristalina según una de las reivindicaciones 1 a 4 mediante introducción de un gas de reacción que contiene un componente que comprende silicio e hidrógeno en un reactor, mediante lo cual se precipita silicio policristalino en forma de varas, caracterizado por que en un segundo paso de precipitación concluyente, que tiene una duración de 0,1 a 50 horas, una temperatura de las varas se aumenta en al menos 50°C frente a un primer paso, y asciende a más de 1100°C, ascendiendo una concentración de componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 5 % en moles o menor, y una alimentación de componentes que contienen silicio a 0,25 moles por 1 m² de superficie de vara o menor, en el
- 20 segundo paso de precipitación concluyente, de modo que las varas policristalinas obtenidas comprenden una capa externa con un grosor de 0,01 a 20 mm, conteniendo esta capa externa cristalitas con un tamaño medio de más de 20 μm a un máximo de 80 μm .
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por que, tras precipitación de silicio policristalino, las varas son circuladas por un gas exento de contaminación durante la extracción del reactor.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 6 o según la reivindicación 7, caracterizado por que, tras precipitación de silicio policristalino, las varas se revisten respectivamente con un saquito, antes de ser extraídas del reactor.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, ascendiendo la temperatura de vara al menos a 1100°C durante el segundo paso de precipitación.
- 30 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, ascendiendo la duración del segundo paso de precipitación a 0,1 hasta 50 horas.
- 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 10, desmenuzándose en fragmentos y desempolvándose las varas de silicio tras la precipitación.

Fig. 1

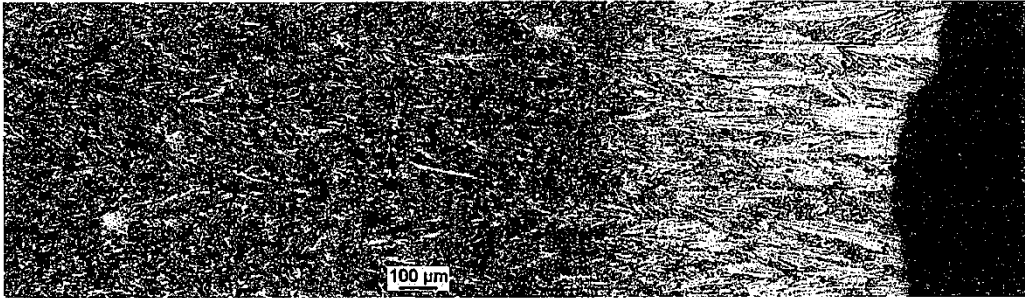


Fig. 2

A



B

