

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 408**

51 Int. Cl.:

C01B 33/035 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.10.2013** **E 13187018 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2719663**

54 Título: **Procedimiento para la precipitación de silicio policristalino**

30 Prioridad:

15.10.2012 DE 102012218747

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

14.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SOFIN, DR. MIKHAIL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 577 408 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la precipitación de silicio policristalino

La invención se refiere a un procedimiento para la precipitación de silicio policristalino.

5 Silicio policristalino altamente puro (polisilicio) sirve como material de partida para la obtención de silicio monocristalino para semiconductores según el procedimiento de Czochralski (CZ) o de fusión por zonas (FZ), así como para la obtención de silicio mono- o multicristalino según diversos procedimientos de cristalización y colada para la producción de células solares para la técnica fotovoltaica.

10 Habitualmente se obtiene polisilicio por medio del procedimiento de Siemens. En este caso se introduce un gas de reacción que comprende uno o varios componentes que contienen silicio, y en caso dado hidrógeno, en un reactor que comprende cuerpos soporte calentados mediante paso de corriente directa, precipitando en los cuerpos soporte silicio en forma sólida.

Como componentes que contienen silicio se emplean preferentemente silano (SiH_4), monoclorsilano (SiH_3Cl), diclorosilano (SiH_2Cl_2), triclorosilano (SiHCl_3), tetraclorosilano (SiCl_4), o mezclas de las citadas sustancias.

15 El procedimiento de Siemens se lleva a cabo habitualmente en un reactor de precipitación (también llamado „reactor de Siemens“). En la forma de ejecución más común, el reactor comprende una placa base metálica y una campana refrigerable, que está colocada sobre la placa base, de modo que se produce un espacio de reacción en el interior de la campana. La placa base está provista de uno o varios orificios de entrada de gas y uno o varios orificios de salida de gas para los gases de reacción que se emiten, así como de soportes, con cuya ayuda los cuerpos soporte se sostienen en el espacio de reacción, y se abastecen de corriente eléctrica. En el documento EP 2 077 252 A2 se describe un tipo de reactor que se emplea en la obtención de polisilicio.

25 Cualquier cuerpo soporte está constituido casi siempre por dos varas filamentosas delgadas y un puente, que une generalmente varas adyacentes en sus extremos libres. En el más frecuente de los casos, las varas filamentosas se elaboran a partir de silicio mono- o policristalino, rara vez se emplean metales, o bien aleaciones, o carbono. 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 aumenta su diámetro con el tiempo. Una vez se ha alcanzado el diámetro deseado se concluye el proceso, terminándose la alimentación de componentes que contienen silicio.

30 El proceso de precipitación se controla habitualmente mediante la especificación de temperatura de vara y corriente, o bien composición de gas de reacción. La medida de la temperatura de vara y corriente, o bien composición de gas de reacción, se efectúa en la mayor parte de los casos en las superficies de las varas orientadas hacia la pared del reactor. La temperatura de vara se predetermina de manera fija o en dependencia del diámetro de vara mediante control o regulación de la potencia eléctrica. La cantidad y la composición del gas de reacción se predeterminan en dependencia del tiempo o del diámetro de vara.

35 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).

40 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. 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.

45 La precipitación con silano 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.

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). Las varas compactas son caras en la producción, ya que el proceso transcurre más lentamente y la demanda de energía específica es más elevada.

50 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.

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).

- 5 Por ejemplo, si la concentración de componente(s) que contienen silicio se elige demasiado elevada, la precipitación en fase gaseosa homogénea aumenta en una medida inadmisible y se interfiere en el proceso de precipitación.

10 En la precipitación de poli-Si según el procedimiento de Siemens se encuentran generalmente dos procesos competitivos, precipitación de silicio en la superficie de las varas (proceso CVD) y formación de partículas libres (reacción en fase gaseosa, o bien precipitación de polvo) en equilibrio.

El tipo de partículas formadas se diferencia, según las condiciones del proceso de precipitación, configuración del reactor de precipitación y lugar de producción, pudiendo variar su composición de Si puro (amorfo a cristalino) a compuestos complejos que contienen silicio de la fórmula general $Si_xCl_yH_z$.

15 Las partículas de polvo se distribuyen con la corriente gaseosa a través del espacio de reactor total, y sedimentan sobre las varas, así como la pared interna del reactor (en forma de sedimento de campana). Mientras que las partículas precipitadas en las varas crecen en la precipitación que prosigue con las capas de nueva formación, y de este modo se integran en el material ($Si_xCl_yH_z$ reaccionan en las varas calientes generalmente, y se transforman en Si puro), las partículas de producto sólido sedimentadas en la pared de la campana fría permanecen más o menos en la forma original hasta el final del ciclo de precipitación, de modo
20 que el sedimento de campana es cada vez más grueso con el proceso de precipitación progresivo.

Esto hace necesaria una limpieza de la pared interna de reactores de precipitación, en la que se elimina el sedimento de campana.

Normalmente, ésta se lleva a cabo tras la extracción de las varas que presentan un precipitado grueso, pero aún antes de que el reactor se equipe de las varas filamentosas delgadas de la siguiente carga.

- 25 En el documento US5108512 A se describe un procedimiento para la limpieza de reactores, en el que se hace chocar pellets de dióxido de carbono sobre los depósitos de silicio en la superficie interna del reactor, para eliminar los depósitos de silicio.

30 Mediante un fuerte aumento de la fracción de H_2 en el gas de alimentación durante la precipitación, en principio es posible desplazar sensiblemente el equilibrio de reacciones químicas que transcurren del lado del proceso CVD. No obstante, por motivos económicos esto no es preferente, ya que en estas condiciones la precipitación transcurre claramente con mayor lentitud, y la demanda de energía es más elevada. Por este motivo, la reacción en fase gaseosa se tolera hasta una medida determinada en la producción comercial de polisilicio.

35 De este modo, las varas de silicio policristalinas obtenidas con el procedimiento de Siemens se contaminan siempre en mayor o menor medida con partículas sueltas que contienen silicio, o bien polvo de silicio. Una parte llega a las varas desde la fase gaseosa inmediatamente tras el fin del proceso de precipitación. Cuando ha concluido la precipitación, las partículas añadidas en último lugar ya no se integran en las varas debido al crecimiento cristalino con nuevas capas, y por consiguiente quedan sueltas en la superficie. La segunda parte llega inevitablemente a las varas de la pared del reactor, en parte transferidas con el gas de lavado, en parte esparcidas debido a vibraciones y movimientos del reactor en el desmontaje.

- 40 Incluso una pequeña cantidad de partículas de polvo tiene una influencia fuertemente negativa sobre las propiedades del producto.

Por el documento US6916657 se sabe que las partículas ajenas pueden reducir el rendimiento en la cristalización progresiva.

- 45 En el estado de la técnica se intenta reducir el grado de reacción de fase gaseosa mediante la introducción de elementos refrigerantes (por ejemplo DE 195 02 865 A1). Sin embargo, además de la acción muy limitada, esta carga significa un gasto constructivo adicional considerable, y en general un aumento de la demanda de energía, ya que la energía del reactor se extrae mediante los elementos refrigerantes.

Además, en el estado de la técnica son conocidos varios métodos para liberar de polvo Si policristalino fracturado en fragmentos reducidos. Para generar silicio fracturado para CZ o aplicaciones solares, las varas se

desmenuzan mecánicamente con herramientas, como martillos, quebrantadoras o molinos, y a continuación se clasifican según tamaño. El tamaño de los fragmentos de silicio llega en este caso de aproximadamente 1 mm a fragmentos de 150 mm y mayores. Habitualmente, la forma de los fragmentos no debía diferir en gran medida de la forma esférica.

5 En el documento WO 2009/003688 A2 se describe, por ejemplo, un procedimiento para la elaboración de material de silicio presente en una mezcla de materiales, impurificado superficialmente, mediante tamizado del material adherido a la superficie, separación de partículas gruesas electroconductoras de la mezcla de materiales y eliminación de material ajeno identificable visualmente y material de silicio oxidado de la mezcla de materiales. Sin embargo, de este modo se puede conseguir solo una separación de partículas sueltas y más gruesas.

10 En el documento DE102010039751A1 se propone un despolvado de polisilicio por medio de aire a presión o hielo seco. Además del considerable gasto técnico, este procedimiento tiene el inconveniente de que en el material poroso e irregular no se pueden eliminar todas las partículas.

15 Además, son conocidos varios procedimientos de purificación químicos en húmedo, que se efectúan generalmente con uno o varios ácidos o mezclas de ácidos (véase, por ejemplo, el documento US 6 309 467 B1). Este tipo de purificación, que es normalmente muy compleja y costosa, no puede eliminar completamente partículas presentes en material con morfología porosa e irregular.

20 En el sector de la precipitación en lecho fluidizado, por el documento WO 2007/145474 A1 es conocido un procedimiento para la obtención de polisilicio granulado, en el que se eliminan depósitos de silicio mediante alimentación de un gas corrosivo en la zona de reacción, que reacciona con los depósitos de silicio para la formación de mezclas de silicio gaseosas. Como gases corrosivos se proponen SiCl_4 , HCl o Cl_2 , incluyendo además, en caso dado, hidrógeno, nitrógeno, argón o helio.

25 La tarea de la presente invención consistía en encontrar un nuevo procedimiento económico para la obtención de silicio policristalino, que libera reactor y varas de silicio policristalinas de partículas sueltas producidas en la precipitación, o bien polvo y depósito de campana.

30 La tarea de la invención se soluciona mediante un procedimiento para la precipitación de silicio policristalino, que comprende introducción de un gas de reacción que contiene un componente que contiene silicio e hidrógeno en un reactor, mediante lo cual se generan varas de silicio policristalinas, caracterizado por que, una vez concluida la precipitación se conduce al reactor un gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio de la fórmula general $\text{Si}_x\text{Cl}_y\text{H}_z$, que recorre las varas de silicio policristalinas y una pared interna del reactor para disolver partículas que contienen silicio formadas en la precipitación, adheridas a la pared interna del reactor o a las varas de silicio policristalinas, antes de extraer las varas de silicio policristalinas del reactor, empleándose como gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio de la fórmula general $\text{Si}_x\text{Cl}_y\text{H}_z$ una mezcla de H_2 y triclorosilano o una mezcla de H_2 y triclorosilano y diclorosilano, componiéndose la mezcla de un 90-99 % en moles de H_2 , un 1-10 % en moles de TCS y un 0-2 % en moles de DCS, ascendiendo el flujo parcial de clorosilanos en suma a 0,005-0,2 kmol/h por 1 m^2 de una superficie de las varas de silicio policristalinas y la temperatura de las varas de silicio policristalinas a 1100-1400°C.

40 Tras la introducción del gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio se lleva a cabo preferentemente un lavado del reactor con hidrógeno o con un gas inerte (por ejemplo nitrógeno o argón), para lavar el reactor de productos de reacción gaseosos y componentes que contienen restos no transformados de silicio. Tras el lavado se concluye el flujo de gas de lavado, y la alimentación de energía se reduce a cero abruptamente o con una determinada rampa, de modo que las varas de Si producidas se enfrían a la temperatura ambiental.

45 También es ventajoso llevar a cabo un lavado similar antes de la introducción del gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio.

Por lo tanto, la invención prevé eliminar partículas interferentes y sedimento de campana una vez concluido el proceso de precipitación, en un paso subsiguiente por vía química gaseosa.

50 La invención posibilita realizar procesos de precipitación más convenientes desde el punto de vista económico con una fracción más elevada de reacción en fase gaseosa, y obtener simultáneamente varas policristalinas exentas de polvo y partículas de alto valor, que hacen alcanzables rendimientos elevados en pasos de cristalización subsiguiente.

Sorprendentemente se descubrió que las concentraciones de metal superficiales medidas en cargas tratadas de tal manera eran claramente menores. En este caso, posiblemente también metales (o bien sus compuestos) son

atacados por vía química, se transforman en los cloruros volátiles y se eliminan de este modo. Tal reducción se encontró en Fe, Ni, Cr, Ti, Mo, Mn, Co, V, Cu, Zn, Zr, Nb, Ta, W.

5 Una vez las varas durante la precipitación han alcanzado el diámetro deseado, a través del reactor se introduce un gas o mezcla gaseosa, que ataca químicamente y disuelve partículas de polvo de silicio y sedimento de campana. Mediante ajuste de la temperatura de la vara se puede controlar selectivamente acción y velocidad de limpieza.

En el procedimiento según la invención no se atacan, o se atacan muy poco las varas de silicio precipitadas.

10 En el caso de selección apropiada de parámetros de proceso, además de la acción corrosiva frente a sedimento de campana y partículas de silicio sueltas, se efectúa simultáneamente un depósito adicional insignificante de silicio en las varas de silicio.

Otra ventaja es la posibilidad de emplear para la limpieza el mismo clorosilano, esto es, triclorosilano, o la misma mezcla de clorosilanos (triclorosilano y diclorosilano), que se emplea para la precipitación.

De este modo no se requiere instalar otros conductos a los reactores, para abastecer los mismos con el medio para la limpieza. La duración del proceso se orienta al grado de impurificación de las varas y la campana.

15 En la práctica se han mostrado óptimos tiempos entre 30 y 600 minutos.

Ejemplos

Las ventajas de la invención se deben explicar a continuación por medio de un ejemplo comparativo y en base a un ejemplo.

20 En este caso se obtuvieron varas de silicio policristalinas (diámetro 160 mm) respectivamente en el mismo reactor de precipitación con el mismo proceso de precipitación, que se distingue por una alta velocidad de precipitación y rentabilidad, pero presenta también una fracción de reacción en fase gaseosa, de modo que se forma un fuerte depósito de campana, y las varas se contaminan con partículas sueltas.

25 La precipitación se llevó a cabo con TCS y H₂ a la temperatura de vara de 1050°C, constante durante el tiempo de precipitación total. La fracción molar de TCS se situaba en un 30 %. Su alimentación se reguló en dependencia del diámetro de vara, de modo que el paso específico se situaba en 3 kmol/h por 1 m² de superficie de vara.

Para la medida del sedimento de campana producido se midió a 900 nm con un fotómetro el grado de reflexión de la pared de campana interna antes y después de la precipitación.

30 Para la valoración de la calidad de las varas se desmenuzaron tras la precipitación, y finalmente se emplearon las mismas en un proceso de cristalización CZ.

Para la valoración del resultado de cristalización se determinó en cada caso qué fracción ponderal de silicio policristalino se puede transformar en un monocristal exento de deformación (rendimiento de cristalización). Un alto rendimiento de cristalización indica una baja contaminación y una alta calidad de las varas.

35 En todos los ensayos se cristalizaron monocristales de silicio en el siguiente proceso de cristalización CZ: pesada de crisol 90 kg, diámetro de cristal 8 pulgadas, orientación de cristal <100>, velocidad de cristalización 1 mm/h.

Ejemplo comparativo

40 En el ejemplo comparativo no se sometieron las varas a un tratamiento tras la precipitación. El reactor se lavó correspondientemente al estado de la técnica. A continuación se enfriaron y extrajeron las varas precipitadas a temperatura ambiente.

La medida de la reflexión de la pared del reactor una vez concluido el proceso mostró una reducción de un 50 % frente a la reflexión de una campana limpia antes del comienzo del proceso.

En la cristalización de monocristales a partir del material policristalino obtenido dio por resultado un rendimiento de cristalización de apenas un 67,3 % en media.

Ejemplo

En el ejemplo se sometieron las varas y el reactor a un paso de limpieza según la invención, conforme al procedimiento según la invención, tras precipitación y lavado del reactor.

5 En este caso se condujo a través del reactor una mezcla gaseosa constituida por TCS (5 % en moles) y H₂ durante 300 minutos, ascendiendo el flujo parcial de clorosilano a 0,05 kmol/h por 1 m² de superficie de varas de silicio, y situándose la temperatura de las varas en 1200°C.

La medida de la reflexión de la pared del reactor tras este paso mostró una menor reducción a un 95 %, comparada con la reflexión de una campana limpia antes del comienzo de la precipitación.

10 En la cristalización de monocristales a partir del material policristalino obtenido dio por resultado un rendimiento de cristalización de apenas un 91,8 % en media.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la precipitación de silicio policristalino, que comprende introducción de un gas de reacción que contiene un componente que contiene silicio e hidrógeno en un reactor, mediante lo cual se generan varas de silicio policristalinas, caracterizado por que, una vez concluida la precipitación se conduce al reactor un gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio de la fórmula general $Si_xCl_yH_z$, que recorre las varas de silicio policristalinas y una pared interna del reactor para disolver partículas que contienen silicio formadas en la precipitación, adheridas a la pared interna del reactor o a las varas de silicio policristalinas, antes de extraer las varas de silicio policristalinas del reactor, empleándose como gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio de la fórmula general $Si_xCl_yH_z$ una mezcla de H_2 y triclorosilano o una mezcla de H_2 y triclorosilano y diclorosilano, componiéndose la mezcla de un 90-99 % en moles de H_2 , un 1-10 % en moles de TCS y un 0-2 % en moles de DCS, ascendiendo el flujo parcial de clorosilanos en suma a 0,005-0,2 kmol/h por 1 m^2 de una superficie de las varas de silicio policristalinas y la temperatura de las varas de silicio policristalinas a 1100-1400°C.
- 10
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, efectuándose tras la introducción del gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio de la fórmula general $Si_xCl_yH_z$ un lavado del reactor con hidrógeno o con un gas inerte, para lavar el reactor de productos de reacción gaseosos y componentes que contienen restos de silicio no transformados.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, efectuándose un lavado del reactor con hidrógeno o con un gas inerte también antes de la introducción del gas que ataca silicio o compuestos que contienen silicio de la fórmula general $Si_xCl_yH_z$.