

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 960**

51 Int. Cl.:

**C30B 29/06** (2006.01)

**C30B 29/08** (2006.01)

**C22C 28/00** (2006.01)

**C01B 33/035** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.12.2009 E 09177857 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2196435**

54 Título: **Procedimiento para la producción de una barra de silicio policristalino aleado con germanio**

30 Prioridad:

**11.12.2008 DE 102008054519**

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

**17.11.2016**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)  
HANN-SEIDEL-PLATZ 4  
81737 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**FABRY, LASZLO y  
SOFIN, MIKHAIL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 589 960 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 producción de una barra de silicio policristalino aleado con germanio

El invento se refiere a un procedimiento para la producción de una barra de silicio policristalino aleado con germanio.

5 El silicio aleado con germanio presenta ventajas en diferentes usos con respecto al silicio policristalino. Así, con aleaciones con germanio de un silicio para semiconductores se puede ajustar una laguna de banda entre 1,7 y 1,1 eV. Esto hace posible el aumento del grado de rendimiento de células apiladas de SiGe p.ej. en módulos solares, cuando la célula inferior posee una laguna de banda en torno a aproximadamente 1,2-1,4 eV y la superior posee una laguna de banda en aproximadamente 1,7 eV. En particular para un silicio para aplicaciones solares existe por lo tanto una necesidad de silicio aleado con germanio. A partir del resumen para el documento de patente japonesa JP5074783A2 (de Fujitsu) es conocido además que la adsorción de impurezas metálicas en cristales de silicio aleado con germanio es más eficaz que en cristales de Si puros. Se supone que el germanio puede influir ventajosamente sobre la formación de defectos. También la movilidad de los portadores de cargas es más alta en estructuras estiradas de SSi que en un silicio monocristalino puro.

15 Hasta ahora las capas de SSi (SSi: acrónimo de Strained Silicon, silicio estirado) se producen sobre capas de obleas de SiGe relajadas, con gasto adicional, mediante dopaje de cristales de germanio en instalaciones de estiramiento de cristales (véase p.ej. el documento de patente europea EP1777753) o mediante deposición de gases que contienen germanio sobre silicio puro en un reactor Epi (véase p.ej. el documento de solicitud de patente de los EE. UU. US20050012088).

25 El documento de solicitud de patente suiza CH 509 824 A describe un procedimiento para la producción de un material semiconductor de silicio y germanio aleados, en cuyo caso unos gases de eductos se conducen en un reactor de Siemens y allí se ponen en contacto con un cuerpo de soporte incandescente muy puro, llegándose sobre el cuerpo de soporte a una deposición de silicio policristalino aleado con germanio. Este soporte se mantiene entonces en el estado calentado en una mezcla, que circula frente a él, de silicio cloroformo, tetracloruro de germanio e hidrógeno puro, de modo tal que sobre el soporte mantenido a una temperatura de incandescencia constante se precipita la deseada aleación de silicio policristalino y germanio.

30 Una misión del presente invento es poner a disposición un procedimiento sencillo y barato para la producción de una barra muy pura de silicio policristalino aleado con germanio.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1.

35 Por el concepto de "muy pura" ha de entenderse en el sentido del presente invento que la barra de silicio aleado con germanio contiene como máximo 1 ppma de cada sustancia dopante, 0,3 ppma de carbono y como máximo 0,1 ppma de otros metales con excepción de germanio.

40 Por el concepto de "sustancia dopante" se han de entender en este caso de manera preferida unos donantes poco profundos tales como P, As, Sb y/o unos aceptores poco profundos tales como B, Al, Ga, In.

45 De manera preferida, en la barra, la densidad de donantes poco profundos (la cantidad de P, As, Sb) se sitúa por debajo de 3 ppma, de manera preferida por debajo de 1 ppba, de manera especialmente preferida por debajo de 0,3 ppba y la densidad de aceptores poco profundos (la cantidad de B, Al, Ga, In) se sitúa por debajo de 3 ppma, de manera preferida por debajo de 1 ppma, de manera preferida por debajo de 0,3 ppma, de manera especialmente preferida por debajo de 0,1 ppba. Un tal material es especialmente apropiado para usos solares fotovoltaicos.

50 La mayor parte de las celdas solares se producen a partir de silicio del tipo p dopado con boro. Cuando la barra policristalina producida conforme al invento debe de ser compensada en exceso para ello, la densidad de donantes se sitúa de manera preferida por debajo de 1 ppma, de manera preferida por debajo de 0,3 ppma, con el fin de poder ajustar la densidad neta especificada de aceptores de 100-300 ppba con un pequeño dopaje con boro.

De manera preferida, la impurificación con metales, con excepción del germanio, no es de más que 1 ppba.

55 Por el concepto de una "estructura policristalina" ha de entenderse, en el sentido del presente invento, que la barra se compone de unos cristales individuales, que están separados unos de otros por límites entre granos, poseyendo los cristales individuales un tamaño medio de granos comprendido entre 0,1 y 100 micrómetros.

60 La barra de silicio aleado con germanio, producida conforme al invento, se puede utilizar para el estiramiento de cristales FZ (acrónimo de Float-Zone = zona de flotación) o para el cargamento posterior según el procedimiento de Czochralski. Tales procedimientos se llevan a cabo de una manera análoga a la producción de monocristales a partir de silicio, tal como se describe por ejemplo en Semiconductor Silicon Crystal Technology [Tecnología de cristales de silicio para semiconductores] de F. Shimura (Academic Press, London 1988, páginas 124-127, 130-131, 135 y 179).

La barra de silicio aleado con germanio, producida conforme al invento, se puede desmenuzar en fragmentos mediante unos procedimientos conocidos. Tales procedimientos se describen por ejemplo en el documento US2006/0088970A1 o US2007/0235574A1. Estos fragmentos se pueden utilizar, sin el adicional dopaje con germanio que hasta ahora era necesario, como material de partida para la producción de SSi relajadas y/o para productos multicristalinos moldeados por colada en forma de bloques.

El procedimiento conforme al invento hace posible producir un silicio policristalino aleado con germanio en habituales reactores de Siemens, como los que se emplean para la producción de silicio policristalino purísimo. Las barras delgadas se componen de silicio o de silicio aleado con germanio.

Mediante variación de la relación de monogermanio a monosilano en el gas de ductos y de la temperatura de la barra delgada o respectivamente del substrato, sobre el que se efectúa la deposición, se pueden ajustar la composición y la morfología del material depositado.

Al realizar la deposición de la barra de silicio policristalino aleado con germanio en el reactor de Siemens mediante empleo de una mezcla de monogermanio y monosilano en el gas de ductos, a partir de esta mezcla gaseosa se convierte químicamente de manera preferida el monogermanio. Este procedimiento, por motivos económicos, es menos adecuado para la producción de una barra de silicio policristalino aleado con germanio con alto contenido de germanio, pero no obstante ofrece ventajas cuando se debe de producir una barra de silicio policristalino aleado con germanio con bajo contenido de germanio, por cuyo concepto se ha de entender de manera preferida un contenido de germanio < 20 % en moles. En el caso de un contenido de germanio de menos que 20 % en moles en la mezcla de monogermanio y monosilano, el monogermanio se convierte químicamente por completo y el gas de escape que circula saliendo desde el reactor está correspondientemente exento de germanio. Esto simplifica el tratamiento del gas de escape y hace posible su utilización ulterior sin ningún adicional procedimiento de separación en el sistema compuesto, que se emplea casi siempre en el caso de la producción comercial de silicio purísimo (véase p.ej. el documento US4826668). De manera preferida, en esta variante del procedimiento se emplea por lo tanto una mezcla de monogermanio con monosilano en una relación molar de 0,1:99,9 a 50:50.

Las condiciones de deposición corresponden, en el caso de esta variante procedimiento, de manera preferida, a las que se utilizan en la producción de silicio purísimo a partir de SiH<sub>4</sub>: La temperatura del substrato está situada entre 400°C y 1.000°C y la saturación con el gas de ductos está situada de manera preferida entre 0,1 % en moles y 10 % en moles. Es ventajoso, escoger las cantidades añadidas del gas de ductos de tal manera que la velocidad de sedimentación de SiGe sea de 0,1 a 1,5 mm por hora. Esta velocidad de sedimentación se ajusta en el caso de la temperatura y la saturación indicadas, cuando el caudal de paso de GeH<sub>4</sub> y SiH<sub>4</sub> en la suma está situado entre 10 y 150 moles por m<sup>2</sup> de la superficie del substrato.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional del invento. Todos los ejemplos se llevaron a cabo en un reactor de Siemens con 8 barras delgadas. Las barras delgadas utilizadas para la deposición se componían de silicio purísimo, tenían una longitud de 1 m y tenían una sección transversal cuadrática de 5x5 mm. Puesto que la proporción de la barra delgada en la barra depositada gruesa es muy pequeña (< 0,5 %), su influencia sobre toda la composición de la barra después de la deposición es despreciablemente pequeña. En todos los ejemplos, el caudal de paso del gas se reguló de tal manera que la velocidad de sedimentación se situase en el intervalo óptimo de 0,1 a 1,5 mm/h. En el caso de la utilización de unos reactores con otro número u otra longitud de las barras delgadas es necesario adaptar correspondientemente el caudal de paso del gas, cuando se desea la misma velocidad de sedimentación. Lo mismo es válido, cuando se utilizan otros substratos (p.ej. tubos o polígonos) u otras temperaturas. En los siguientes ejemplos la cantidad añadida de gas se reguló en dependencia de la velocidad de crecimiento. La velocidad de crecimiento se controló mediante el aumento del diámetro de la barra. Alternativamente la velocidad de deposición se puede calcular con ayuda de la composición del gas de escape que circula saliendo del reactor.

### Ejemplo 1

Como compuestos de partida se utilizaron GeH<sub>4</sub> y SiH<sub>4</sub>. Junto con hidrógeno (proporciones molares de: GeH<sub>4</sub> 0,5 %, SiH<sub>4</sub> 4,5 %, el resto H<sub>2</sub>) estos compuestos de partida se inyectaron en el reactor de Siemens. La deposición se llevó con una velocidad de crecimiento constante y duró 200 horas a una temperatura de la barra de 700°C. Las barras alcanzaron en este caso un diámetro de alrededor de 135 mm y tenían un contenido de Ge de 18 % en moles.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para producción de una barra con una longitud de 0,5 m a 4 m y con un diámetro de 25 mm a 220 mm, que comprende una barra delgada a base de silicio o de silicio aleado con germanio, sobre la que se deposita una aleación policristalina muy pura a base de germanio y silicio, conduciendo en un reactor de Siemens un gas de eductos que se compone de hidrógeno y de una mezcla de monosilano y monogermanio y contiene una proporción de germanio de menos que 20 % en moles, y poniéndolo en contacto allí con la barra delgada, que tiene una temperatura entre 400°C y 1.000°C, llegándose sobre la barra delgada a una deposición desde el gas de eductos, componiéndose la aleación depositada de 0,1 hasta menos que 20 % en moles de germanio y de 99,9 a 80 % en moles de silicio.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el gas de eductos se aporta al reactor de Siemens con una saturación del gas de eductos de 0,1 % en moles a 10 % en moles, estando situado el caudal de paso de monogermanio y monosilano entre 10 y 150 moles por m<sup>2</sup> de superficie del substrato, de manera tal que la aleación de silicio y germanio se deposita sobre la barra con una velocidad de 0,1 a 1,5 mm por hora.