

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 554**

51 Int. Cl.:

C01B 33/035 (2006.01)

C23C 16/24 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2013 E 13166277 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2662335**

54 Título: **Vara de silicio policristalina y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

07.05.2012 DE 102012207513

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

25.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEBER, MARTIN;
DORNBERGER, ERICH;
KERSCHER, MICHAEL;
KRAUS, HEINZ y
PECH, REINER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 626 554 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 su producción

La invención se refiere a una vara de silicio policristalina y a un procedimiento para la producción de una vara de silicio policristalina.

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

Por regla general se obtiene silicio policristalino por medio del procedimiento de Siemens.

- 10 En este procedimiento se calientan cuerpos soporte, habitualmente varas filamentosas delgadas (varas delgadas) de silicio en un reactor en forma de campana ("reactor de Siemens") mediante paso de corriente directo, y se introduce un gas de reacción que contiene hidrógeno y uno o varios componentes que contienen silicio.

- 15 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).

- 20 Las varas delgadas 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. Cada dos varas filamentosas están acopladas a través de un puente horizontal (igualmente de silicio), y forman un cuerpo soporte para la precipitación de silicio. Mediante el acoplamiento por puente se genera la típica forma de U de los cuerpos soporte.

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

- 25 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 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.

- 30 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.

La morfología de la vara creciente se determina por medio de los parámetros del proceso de precipitación.

- 35 La morfología de las varas precipitadas puede variar de material compacto y liso hasta material muy poroso y accidentado.

El documento US 6 350 313 B2 da a conocer la elaboración ulterior de varas de silicio compactas policristalinas.

El silicio compacto policristalino está sensiblemente exento de grietas, poros, fugas, brechas, etc.

- 40 La densidad aparente de tal material corresponde a la densidad pura de silicio policristalino, y se sitúa en $2,329 \text{ g/cm}^3$.

Por el documento EP 2 423 163 A1 es conocido silicio policristalino que contiene al menos un 90 % de fragmentos de silicio con un tamaño entre 10 y 40 mm. La fracción de partículas de polvo de silicio es reducida, y a modo de ejemplo asciende a menos de 15 ppmw para tamaños de partícula menores que 400 μm . La

impurificación superficial con metales se sitúa además entre 0,1 y 100 ppbw.

5 Por el documento US 2003/0150378 A2 es conocido un denominado "Teardrop-Poly" y un procedimiento para su producción. En este procedimiento se precipita una vara de polisilicio compacta, exenta de orificios altamente pura a partir de monosilano SiH_4 por medio del procedimiento de Siemens, hasta un diámetro de vara de silicio de 45 mm a 850°C, y una concentración de silano de un 1,14 % en moles. A continuación se aumenta la temperatura de la superficie de la vara repentinamente de 850 a 988°C, y se aumenta la concentración de silano repentinamente de un 1,14 a un 0,15 % en moles. Mediante este salto de parámetros se modifica bruscamente el crecimiento de los cristales de silicio sobre la vara de silicio y se desarrollan agujas, las denominadas dendritas, a partir de la superficie de la vara. A continuación, estas dendritas se pueden separar de la parte de 10 vara compacta, mientras que la parte compacta se debe elaborar ulteriormente por separado.

15 Por el contrario, el documento US 2010/219380 A1 da a conocer una vara de silicio policristalina que presenta una densidad aparente en el intervalo de 2,0 a 2,3 g/cm^3 y una porosidad total de 0,01 a 0,2. La vara de silicio presenta una estructura del mismo tipo, conteniendo esta estructura poros, fugas, ranuras, grietas y brechas. Tal vara de silicio policristalina se puede desmenuzar en fragmentos con menor gasto de energía, y conduce, por consiguiente, a menos contaminaciones superficiales en la superficie de los fragmentos.

20 Del mismo modo, el documento US 2010/219380 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de una vara de polisilicio según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se introduce en un reactor una cantidad de corriente de un gas de reacción que contiene una mezcla de clorosilano e hidrógeno, y se precipita polisilicio altamente puro en una vara filamentososa de silicio calentada mediante paso de corriente directa, formándose la vara filamentososa por dos varas verticales y una vara horizontal, y formando la vara horizontal un puente enlazante entre las varas verticales, caracterizado por que se emplea como mezcla de clorosilano una mezcla de di- y triclorosilano, y el paso de corriente a través de la vara filamentososa está regulado de modo que la vara filamentososa presente una temperatura en el lado inferior del puente entre 1300 y 1413°C, y la temperatura de los gases de reacción en el reactor se mide y se ajusta de modo que ascienda como máximo a 650°C, y la corriente 25 cuantitativa de la 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 la mezcla de clorosilano.

Las varas compactas son costosas en la producción. El proceso de precipitación se efectúa más lentamente. Sin embargo, las varas compactas conducen generalmente a mejores rendimientos en pasos de cristalización subsiguientes.

30 El aumento de los parámetros básicos temperatura de vara, flujo específico, concentración de silano, 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 producción.

35 Por ejemplo, si la concentración de componente que contiene silicio se elige demasiado elevada, se llega, en caso dado, a precipitación en fase gaseosa homogénea.

40 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. A partir de un cierto diámetro, de aproximadamente 120 mm, incluso en el caso de morfología compacta, el silicio se puede licuar en el interior de la vara, ya que existen altas diferencias de temperatura entre superficie y centro de la vara.

45 Esto es problemático también en el procedimiento según el documento US 2003/0150378 A2, ya que el flujo de corriente se efectúa exclusivamente a través de la parte compacta de la vara de silicio. Si el diámetro de la parte compacta se selecciona demasiado reducido, lo que es deseable en realidad, puesto que el objetivo del proceso es la generación de dendritas, ésta amenaza con fundirse. En el caso de diámetro creciente se requieren intensidades de corriente más elevadas, de modo que también el diámetro de la parte compacta debe aumentar. Esto reduce el rendimiento en dendritas.

50 Por el contrario, en el caso de una vara de silicio policristalina según el documento US 2010/219380 A1, una gran parte de la sección transversal de barra se encuentra disponible para el flujo de corriente. A través de las grietas y poros reducidos no se influye sobre la conductividad eléctrica en comparación con silicio convencional, compacto.

Para la mayor parte de aplicaciones, las varas de silicio policristalinas se deben romper en fragmentos menores.

Habitualmente, los fragmentos se clasifican a continuación según tamaños. A modo de ejemplo en el documento US 8074905 B2 se describe un procedimiento para el desmenuzado y la clasificación de polisilicio. En este caso, generalmente carece de importancia que el silicio policristalino se presente en forma compacta o en forma ligera-quebradiza.

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

Como se ha mencionado anteriormente, varas compactas muestran mejores rendimientos en la cristalización.

- 10 Por el contrario, una morfología porosa y accidentada, como en el documento US 2010/219380 A1, tiene efectos negativos sobre el comportamiento de cristalización. Se afecta en especial medida el procedimiento CZ, de elevada exigencia, en el que se no se pudieron emplear hasta la fecha fragmentos porosos y accidentados debido a los rendimientos, inaceptables desde el punto de vista económico.

- 15 El documento US 7939173 B2 da a conocer una vara de polisilicio que posee zonas con diferentes estructuras cristalinas en la sección transversal radial, comprendiendo una estructura interna pocos o ningún microcristal, y comprendiendo una estructura externa cristales aciculares y microcristales, presentándose una zona mixta, en la que la estructura interna se transforma en la estructura externa de manera fluida. Esta vara de polisilicio está prevista para la aplicación en el procedimiento FZ. La producción se efectúa mediante precipitación de silicio a partir de clorosilanos diluidos con hidrógeno, con una fracción molar de clorosilanos de un máximo de un 30 %, en una vara filamentososa de silicio a una temperatura de vara de 950 a 1090°C al comienzo de la precipitación. Para la generación de diferentes estructuras cristalinas, los parámetros de proceso se modifican de manera fluida. La temperatura de vara se disminuye, la cantidad de hidrógeno introducida por tobera se reduce, de modo que la fracción molar de clorosilanos se aumente a un 35-60 %.

De la problemática descrita resultó el planteamiento del problema de la presente invención.

Era un objetivo poner a disposición silicio policristalino, que se puede obtener de modo más conveniente que el material compacto, pero muestra un buen rendimiento en la cristalización CZ.

- 25 La tarea de la invención se soluciona mediante una vara de silicio policristalina con un diámetro de al menos 150 mm, que contiene un núcleo (A) con una porosidad de 0 a menos de 0,01 um, una vara delgada y al menos dos zonas B y C siguientes, que se diferencian en su porosidad en un factor de 1,7 a 23, siendo la zona externa C menos porosa que la zona B.

- 30 El núcleo A se extiende preferentemente a través de una zona de diámetro de hasta 60 mm. La vara delgada, sobre la que precipita el núcleo A, tiene típicamente una extensión de pocos mm hasta 12 mm. Por consiguiente, el núcleo A comienza típicamente, por ejemplo, en un diámetro de 9 mm y se extiende hasta un diámetro de un máximo de 60 mm. El núcleo A se extiende preferentemente hasta un diámetro de un máximo de 50 mm, de modo especialmente preferente un máximo de 40 mm.

- 35 La zona B que sigue al núcleo A presenta preferentemente la máxima porosidad de 0,06 a 0,23, y se extiende a través de una zona de diámetro de un 15 % a un 90 % del diámetro de la vara de silicio. La zona B se extiende preferentemente a través de una zona de diámetro de un 20-80 %.

En el caso de un diámetro de la vara de silicio de 150 mm, la zona B se extiende preferentemente a través de una zona de un diámetro de al menos 22 mm hasta un diámetro de un máximo de 145 mm, de modo especialmente preferente a través de una zona de 45-120 mm.

- 40 En el caso de un diámetro de la vara de silicio de 200 mm, la zona B se extiende preferentemente a través de una zona de un diámetro de al menos 30 mm hasta un diámetro de un máximo de 180 mm, de modo especialmente preferente a través de una zona de 40-160 mm.

- 45 La siguiente zona C presenta preferentemente una porosidad más reducida, de 0,01 a 0,1, y se extiende a través de una zona de diámetro de un 50 % a un 100 % del diámetro total de la vara de silicio. La zona C se extiende preferentemente a través de una zona de diámetro de un 60-100 %, de modo especialmente preferente a través de una zona de un 70-100 %.

- 50 En el caso de un diámetro de la vara de silicio de 150 mm, la zona C se extiende preferentemente a través de una zona de un diámetro de al menos 75 mm hasta un diámetro de un máximo de 150 mm, de modo especialmente preferente a través de un intervalo de 90-150 mm, de modo muy especialmente preferente a través de un intervalo de 105-150 mm.

ES 2 626 554 T3

- En el caso de un diámetro de la vara de silicio de 200 mm, la zona C se extiende preferentemente a través de una zona de un diámetro de al menos 100 mm hasta un diámetro de un máximo de 200 mm, de modo especialmente preferente 120-200 mm, de modo muy especialmente preferente 140-200 mm.
- 5 La porosidad en la zona C es preferentemente constante. Es preferente que la porosidad en la zona C descienda con diámetro creciente.
- Además es preferente aplicar sobre las zonas porosas B y C una capa Z concluyente, con una porosidad de 0 a menos de 0,01 (compacta) en una zona de diámetro de un 90 % a un 100 % del diámetro total. Una zona de diámetro especialmente preferente asciende a un 95-100 %.
- 10 En el caso de un diámetro de la vara de silicio de 150 mm, la capa Z se extiende preferentemente a través de una zona de un diámetro de al menos 135 mm hasta 150 mm.
- En el caso de un diámetro de la vara de silicio de 200 mm, la capa Z se extiende preferentemente a través de una zona de un diámetro de al menos 180 mm hasta 200 mm.
- La capa Z tiene preferentemente un grosor de al menos 7,5 mm.
- 15 La capa Z es ventajosa especialmente en diámetros menores si la capa C es menos gruesa, de modo que una capa concluyente muy compacta alisa la superficie.
- Una zona de la vara de silicio con una porosidad de menos de 0,01 se considera compacta en el ámbito de la invención. Una zona con una porosidad de 0,01 a 0,1 se denomina "material denso" o "capa densa". En el caso de la zona C se trata de material denso.
- La invención se explica a continuación también por medio de figuras.
- 20 La fig. 1 muestra esquemáticamente la estructura de una vara de silicio según la invención, que comprende adicionalmente una capa Z.
- La fig. 2 muestra una imagen fotográfica de una vara de silicio fragmentada.
- A muestra la zona de núcleo A compacta alrededor de la vara delgada. B constituye la primera capa porosa, C constituye la capa densa. Z designa la capa Z opcional, compacta.
- 25 La extensión de las zonas B y C es dependiente del diámetro D de la vara de silicio.
- El diámetro total de la vara de silicio policristalina asciende al menos a 150 mm.
- La vara de silicio policristalina presenta preferentemente un diámetro total de al menos 180 mm.
- Es especialmente preferente una vara de silicio policristalina con un diámetro de al menos 200 mm.
- En la fig. 2 se pueden identificar un núcleo compacto, una zona porosa y una zona compacta externa.
- 30 Mediante desmenuzamiento de la vara de silicio policristalina según la invención se pueden producir fragmentos de silicio policristalino.
- El desmenuzamiento de las varas se efectúa preferentemente de modo análogo al del documento EP 2 423 163 A1 con desempolvado subsiguiente de los fragmentos por medio de aire a presión o hielo seco.
- 35 Del mismo modo es preferente romper las varas en fragmentos análogamente al documento US 8074905, clasificar, o bien separar los mismos en fragmentos de magnitud de aproximadamente 0,5 mm hasta más de 45 mm, y someterlos a continuación a una purificación química en húmedo - como se describe en el documento EP 0 905 796 B1 -.
- La cantidad de fragmentos de silicio policristalinos obtenida en este caso se distingue por que contiene fragmentos con diferentes porosidades, o bien fragmentos que comprenden zonas con diversas porosidades.
- 40 Además están presentes fragmentos que comprenden un área externa cuyo radio de curvatura asciende a menos de 75 mm.

ES 2 626 554 T3

Las porosidades de fragmentos aislados varían preferentemente de 0 a 0,25.

Los fragmentos aislados presentan una porosidad de 0 a menos de 0,01, y proceden del núcleo compacto de la vara de silicio o de la capa Z presente opcionalmente.

Otros fragmentos son más o menos porosos, y presentan porosidades de 0,01 a 0,25.

- 5 Preferentemente están presentes fragmentos que comprenden un área externa cuyo radio de curvatura asciende al menos a 90 mm.

Es especialmente preferente la presencia de fragmentos que comprenden un área externa cuyo radio de curvatura asciende al menos a 100 mm.

- 10 La porosidad total de una muestra se compone de la suma de cavidades, que están comunicadas entre sí ni con el entorno, y las cavidades no unidas entre sí. La porosidad total, es decir, la fracción de volumen de poros total (poros abiertos y cerrados) en el volumen total de polisilicio se determina según DIN-EN 1936 a partir del cálculo de densidad aparente y pura, es decir, porosidad total = $1 - (\text{densidad aparente}/2,329[\text{g}/\text{cm}^3])$.

- 15 La densidad aparente se define como la densidad de polisilicio, incluyendo el espacio de poros en estado seco según DIN-EN 1936 (pesada de cuerpos de ensayo definidos volumétricamente o medida de empuje de la muestra saturada en mercurio con una balanza hidrostática).

El núcleo compacto A de la vara de silicio policristalina presenta preferentemente una densidad aparente de 2,329 (porosidad 0).

La zona B presenta preferentemente una densidad aparente de 1,8 a 2,2.

La zona C presenta preferentemente una densidad aparente de 2,1 a 2,3.

- 20 La capa Z presenta preferentemente una densidad aparente de 2,25 a 2,329.

La tarea de la invención se soluciona también mediante un procedimiento para la producción de varas de silicio policristalinas mediante introducción de un gas de reacción que contiene un componente que incluye silicio en un reactor, mediante lo cual el silicio policristalino se precipita sobre varas delgadas hasta un diámetro de vara objetivo, caracterizado por que

- 25 (a) en un primer paso se precipita hasta un diámetro de vara de 15-60 mm respectivamente un núcleo (A) con una porosidad de 0 a menos de 0,01 sobre las varias delgadas, ascendiendo al temperatura de vara a 1000°C hasta 1150°C, la concentración del componente que contiene silicio en el gas de reacción asciende a un 20 hasta un 60 % en moles, y la alimentación del componente que contiene silicio asciende a 100 hasta 500 kg/h por 1 m² de superficie de vara;

- 30 (b) en el segundo paso, comenzando con un diámetro de vara de al menos un 10 % hasta un diámetro de vara de un máximo de un 90 % del diámetro de vara objetivo, se precipita una capa (B) con una porosidad de 0,06 a 0,23 sobre el núcleo (A), ascendiendo la temperatura de vara a 1030°C hasta 1130°C, ascendiendo la concentración del componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 20 hasta un 40 % en moles, y ascendiendo la alimentación del componente que contiene silicio a 80 hasta 200 kg/h por 1 m² de superficie de
35 acero;

- (c) y en un tercer paso, comenzando con un diámetro de vara de al menos un 50 % hasta un diámetro de vara de un máximo de un 100 % del diámetro de vara objetivo, se precipita una capa (C) con una porosidad de 0,01 a 0,1 sobre la capa (B), ascendiendo la temperatura de vara a 960°C hasta 1030°C, y siendo la misma al menos 20°C menor que la temperatura de vara durante el segundo paso, ascendiendo la concentración del
40 componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 15 hasta un 35 % en moles, y ascendiendo la alimentación del componente que contiene silicio a 10 hasta 130 kg/h por 1 m² de superficie de acero.

- Preferentemente se efectúa un cuarto paso comenzando con un diámetro de vara de al menos un 90 % hasta un diámetro de vara de un máximo de un 100 % del diámetro de vara objetivo, en el que se precipita una capa
45 (Z) con una porosidad de 0 a 0,1 sobre la capa (C), ascendiendo la temperatura de vara a 930°C hasta 1000°C, y siendo la misma al menos 20°C menor que la temperatura de vara durante el tercer paso, ascendiendo la concentración del componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 3 hasta un 30 % en moles, y ascendiendo ascendiendo la alimentación del componente que contiene silicio a 6 hasta 60 kg/h por 1 m² de superficie de acero.

El diámetro de vara objetivo asciende preferentemente al menos a 150 mm, de modo especialmente preferente al menos 180 mm, y de modo muy especialmente preferente al menos 200 mm.

Las porosidades de las zonas precipitadas se controlan mediante selección apropiada de temperatura de vara y concentración del componente que contiene silicio.

- 5 La alimentación de componente que contiene silicio se reduce preferentemente en el transcurso del procedimiento. La alimentación de componente que contiene silicio se reduce preferentemente en cada uno de los diversos pasos de procedimiento, dentro de los límites reivindicados.

10 La concentración de componente que contiene silicio se aumenta preferentemente durante el paso a). en el paso b) se reduce la concentración de componente que contiene silicio preferentemente de manera continua hasta concluir el procedimiento.

Las transiciones entre los pasos de procedimiento aislados son preferentemente fluidas. Preferentemente no tienen lugar transiciones abruptas. Las condiciones de proceso al comienzo de un paso de procedimiento corresponden a las condiciones de proceso al concluir el paso de procedimiento previo.

- 15 En el caso del componente que contiene silicio se trata preferentemente de un clorosilano. Preferentemente se emplea hidrógeno como gas soporte.

Es especialmente preferente el empleo de triclorosilano.

La concentración de clorosilano en el gas soporte hidrógeno se regula mediante la alimentación de clorosilano y la alimentación de hidrógeno.

- 20 La alimentación de hidrógeno se reduce preferentemente de manera continua en el transcurso del procedimiento. La alimentación de hidrógeno se reduce preferentemente en cada uno de los diversos pasos de procedimiento.

En la puesta en práctica del procedimiento se deben controlar parámetros de proceso. Esto se efectúa preferentemente de la siguiente manera:

- 25 los flujos gaseosos se determinan con aparatos de medida comerciales. El flujo de H₂ se mide por medio de aparatos de medida de flujo volumétrico (por ejemplo un contador de rueda de paletas).

El flujo de clorosilanos se determina por medio de aparatos de medida de flujo másico.

La medida de temperatura se efectúa con un espirómetro de radiación comercial, que mide la temperatura superficial de la siguiente vara a aproximadamente 1 metro de altura de vara.

- 30 El control del diámetro de vara se efectúa con un procedimiento de medida óptico (por ejemplo prismáticos con escala graduada, cámara, etc.), que mide el diámetro de una vara a aproximadamente 1 metro de altura de vara, o determina el diámetro a partir de las distancias entre varas.

- 35 La vara de silicio policristalina según la invención comprende una capa más interna, o bien una zona de núcleo A alrededor de la vara delgada, que se precipitó rápidamente y es compacta, es decir, que presenta, según definición, una porosidad de menos de 0,01. En la precipitación de la zona compacta se selecciona una temperatura relativamente menor y una corriente de impulsos de gas elevada (corriente de impulsos de gas = corriente másica * velocidad de salida en la tobera).

Tras la zona de núcleo sigue una primera zona porosa B con una porosidad de 0,06 a 0,23. También ésta se precipitó rápidamente. Esta zona B comprende, por ejemplo, orificios, fugas y brechas. La porosidad se determina esencialmente mediante temperatura y flujo de gas.

- 40 A la primera zona porosa B sigue una segunda zona porosa C, que presenta una viscosidad claramente más reducida, de 0,01 a 0,1, que la zona B. La temperatura de vara durante la generación de la zona C es menor. Por consiguiente, esta zona C precipita más lentamente que la zona B. A través de la zona C se cierran orificios y ranuras. La superficie se iguala preferentemente.

- 45 La vara de silicio policristalina comprende preferentemente una capa concluyente, para refinar la superficie de la vara de silicio y ocasionar un alisado adicional de la superficie. Esta capa es compacta.

ES 2 626 554 T3

Las ventajas de la invención consisten en especial en un proceso de producción más conveniente, sobre todo si se precipitan rápidamente las zonas predominantes de la vara de silicio (núcleo A y zona B). De este modo, las velocidades de precipitación (crecimiento máximo) ascienden preferentemente a 1,5 hasta un máximo de 2 mm/h para el núcleo A, y a 1,8 hasta menos de 2,2 mm/h para la zona B.

5 Los inconvenientes que presenta el material poroso por lo demás, y que se traducen sobre todo en un peor resultado en la cristalización, se evitan mediante un refinado superficial mediante precipitación más lenta de zonas externas poco porosas o compactas. De este modo, las velocidades de precipitación (crecimiento máximo) ascienden preferentemente a 1 hasta menos de 1,5 mm/h para la zona C, y a 0,7 hasta menos de 1,1 mm/h para la capa Z.

10 El procedimiento de producción es especialmente rentable, ya que está vinculado a rendimientos menores en material de educto y a un menor consumo de energía. No se presentan interferencias en el proceso debidas a grietas, astillas y residuos de instalación.

La vara de silicio policristalina muestra un rendimiento elevado en la cristalización.

15 De este modo se puede obtener una longitud de vara media sin dislocación, que corresponde a la de silicio precipitado de manera compacta.

La invención se explica ahora más detalladamente por medio de ejemplos.

20 Cítese que los parámetros de proceso dependen del tipo de reactor seleccionado. En especial el número de varas, la distancia de electrodos y el diámetro de tobera tienen influencia sobre las condiciones del proceso. Los siguientes ejemplos se refieren a un reactor de 8 varas. En el caso de reactores mayores, por ejemplo un reactor de 48 varas, se deben adaptar los parámetros de proceso. Por medio de algunos ensayos orientativos, para el especialista es posible trasladar las ideas inventivas a todos los posibles tipos de reactores de Siemens.

También en el caso de empleo de componentes que contienen silicio alternativos – los ejemplos se refieren a la precipitación con triclorosilano e hidrógeno como gas soporte – se pueden realizar ajustes correspondientes por el especialista.

25 Ejemplos

Ejemplo comparativo

Para el ejemplo comparativo se empleó una instalación de precipitación con 8 varas y con una distancia de electrodos de 270 mm. La longitud de vara total (con puentes) ascendía a 20280 mm.

30 El diámetro de tobera ascendía a 16 mm. Como gas de reacción se empleó una mezcla de triclorosilano e hidrógeno.

En la tabla 1 se representan parámetros de proceso seleccionados para el ejemplo comparativo. Se precipitaron dos zonas A y B. D en mm indica el diámetro creciente de la vara de silicio. T designa la temperatura de vara en °C. Además se indican la alimentación de hidrógeno y triclorosilano, así como la concentración de triclorosilano en % en moles.

35 Tabla 1

| Zona | D [mm] | T [°C] | H ₂ [Nm ³ / h / m ²] | TCS [kg/h / m ²] | Conc. [% en moles] |
|------|--------|--------|--|------------------------------|--------------------|
| A | 9 | 1070 | 184 | 368 | 25 |
| A | 58 | 1070 | 51 | 150 | 33 |
| B | 68 | 1080 | 41 | 144 | 36 |
| B | 100 | 1080 | 40 | 130 | 35 |

ES 2 626 554 T3

| Zona | D [mm] | T [°C] | H ₂ [Nm ³ /h / m ²] | TCS [kg/h / m ²] | Conc. [% en moles] |
|------|--------|--------|---|------------------------------|--------------------|
| B | 130 | 1080 | 36 | 108 | 33 |
| B | 160 | 1068 | 28 | 80 | 32 |
| B | 180 | 1056 | 24 | 66 | 31 |

La zona A (zona de núcleo) se extendía hasta el diámetro 58 mm y se precipitó con una temperatura de 1070°C.

La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 368 hasta 150 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 25 a 33 %.

- 5 La zona de núcleo mostraba una morfología compacta sin orificios ni inclusiones. La porosidad ascendía a menos de 0,01.

Entre 58 mm y 68 mm, la zona A se transforma en la zona B de manera fluida.

La zona B seguía a continuación de la capa A en un diámetro de 68 a 180 mm a una temperatura de 1080°C a 1056 °C.

- 10 La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 144 hasta 66 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 36 a 31 %.

La zona B mostraba una morfología bastante porosa con orificios y grietas. La porosidad ascendía a 0,13.

- 15 Las varas descritas anteriormente se partieron en fragmentos como se describe en el documento EP 2 423 163 A1, se clasificaron en fragmentos de magnitudes de aproximadamente 0,5 mm a más de 45 mm, y se trataron por medio de aire a presión, para retirar la vara de silicio de los fragmentos. No se efectuó una purificación química de los fragmentos.

Las contaminaciones de metal superficiales en el silicio policristalino, así como la distribución de tamaños de las fracciones aisladas de fragmentos, correspondían a los valores indicados en el documento EP 2 423 163 A1.

Debido a la diferente porosidad de la vara, estaban presentes fragmentos con diversas porosidades.

- 20 Se seleccionó aleatoriamente y se estudió respecto a porosidad y (si existe) respecto al radio de curvatura de su superficie externa una muestra que comprendía 20 fragmentos de diferente tamaño.

El resultado de las medidas se representa en la tabla 2.

Los fragmentos de polisilicio del ejemplo comparativo se analizaron también respecto a su resultado en la cristalización.

- 25 En 20 varas generadas según el ejemplo comparativo resultó una longitud media sin dislocación de un 84 %.

La longitud sin dislocación se define a partir de la longitud de vara sin dislocación respecto a la máxima longitud cilíndrica posible utilizable.

ES 2 626 554 T3

Tabla 2

| Fragmento | Masa [g] | Porosidad | Radio de curvatura de la superficie externa (si existe) [mm] |
|-----------|----------|-----------|--|
| #1 | 92,6 | 0,11 | - |
| #2 | 199,3 | 0,16 | - |
| #3 | 208,0 | 0,10 | - |
| #4 | 94,7 | 0,11 | - |
| #5 | 166,4 | 0,19 | 89,1 |
| #6 | 206,0 | 0,20 | 90,25 |
| #7 | 104,6 | 0,10 | - |
| #8 | 170,0 | 0,12 | - |
| #9 | 78,0 | 0,01 | - |
| #10 | 163,0 | 0,06 | - |
| #11 | 201,2 | 0,16 | 89,5 |
| #12 | 207,6 | 0,09 | - |
| #13 | 120,1 | 0,07 | - |
| #14 | 97,7 | 0,00 | - |
| #15 | 172,5 | 0,16 | - |
| #16 | 187,5 | 0,13 | - |
| #17 | 104,2 | 0,09 | - |
| #18 | 157,1 | 0,09 | - |
| #19 | 163,4 | 0,21 | 90,95 |
| #20 | 159,0 | 0,09 | - |

Ejemplo 1

Para el primer ejemplo según la invención se utilizó igualmente una instalación de precipitación como en el ejemplo

ES 2 626 554 T3

comparativo. Se precipitó con triclorosilano e hidrógeno como en el ejemplo comparativo.

A diferencia del ejemplo comparativo, según la invención se precipitó una zona C adicional (menos porosa que B) y una zona Z opcional (compacta).

La tabla 3 muestra los parámetros de proceso empleados.

5

Tabla 3

| Zona | D [mm] | T [°C] | H ₂ [Nm ³ /h / m ²] | TCS [kg/h / m ²] | Conc. [% en moles] |
|------|--------|--------|---|------------------------------|--------------------|
| A | 9 | 1070 | 184 | 368 | 25 |
| A | 58 | 1070 | 51 | 150 | 33 |
| B | 68 | 1080 | 41 | 144 | 36 |
| B | 100 | 1080 | 40 | 119 | 33 |
| B | 121 | 1080 | 37 | 116 | 34 |
| C | 132 | 1010 | 35 | 107 | 33 |
| C | 150 | 1010 | 31 | 87 | 32 |
| C | 165 | 1010 | 30 | 66 | 27 |
| Z | 167 | 980 | 32 | 60 | 24 |
| Z | 173 | 980 | 37 | 47 | 17 |
| Z | 178 | 980 | 38 | 43 | 15 |

La zona A se extendía hasta el diámetro 58 mm y se precipitó con una temperatura de 1070°C.

La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 368 hasta 150 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 25 a 33 %.

10 La zona A presentaba una morfología compacta sin orificios ni inclusiones. La porosidad ascendía a menos de 0,01.

Entre 58 mm y 68 mm, la zona A se transforma en la zona B de manera fluida.

La zona B seguía a continuación de la capa A en un diámetro de 68 a 121 mm a una temperatura de 1080°C.

La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 144 hasta 116 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 36 a 34 %.

15 La zona B mostraba una morfología bastante porosa con orificios y grietas. La porosidad ascendía a 0,11.

Entre 121 mm y 132 mm, la zona B se transforma en la zona C de manera fluida.

La zona C transcurre a través de la zona de un diámetro de 132 mm a 165 mm.

ES 2 626 554 T3

La temperatura ascendía a 1010°C a tal efecto.

La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 107 hasta 66 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 33 a 27 %.

La zona C mostraba una morfología compacta con pocos orificios y grietas. La porosidad ascendía a 0,05.

5 Entre 165 mm y 167 mm, la zona C se transforma en la capa Z de manera fluida.

La capa Z es la capa más externa, que se extiende de un diámetro de más de 167 mm hasta el diámetro de vara objetivo de 178 mm.

La temperatura de vara en la precipitación de la capa Z ascendía a 980°C.

10 La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 60 hasta 43 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 24 a 15 %. Z presentaba una morfología muy compacta sin orificios ni grietas visibles. La porosidad ascendía a 0,01.

Las varas generadas en el ejemplo 1 se partieron como en el ejemplo comparativo análogamente al documento EP 2 423 163 A1, se clasificaron y se desempolvieron.

15 Se seleccionó aleatoriamente y se estudió respecto a porosidad y (si existe) respecto al radio de curvatura de su superficie externa una muestra que comprendía 20 fragmentos de diferente tamaño.

La tabla 4 muestra los resultados de estas medidas.

En algunos fragmentos se pudo determinar el radio de curvatura de su superficie externa. Esto permite concluir sobre el diámetro de la vara de polisilicio policristalina (en este caso: 180 mm).

Las porosidades de fragmentos se sitúan en el intervalo de 0 (compacto) a 0,18 (muy poroso de la zona B).

20 Los fragmentos de polisilicio del ejemplo 1 se analizaron también respecto a su resultado en la cristalización.

En 20 varas generadas según el ejemplo 1 resultó una longitud media sin dislocación de un 98 %.

Tabla 4

| Fragmento | Masa [g] | Porosidad | Radio de curvatura de la superficie externa (si existe) [mm] |
|-----------|----------|-----------|--|
| #1 | 215,7 | 0,01 | 89,6 |
| #2 | 49,9 | 0,02 | - |
| #3 | 17,3 | 0,03 | - |
| #4 | 102,7 | 0,00 | 88,1 |
| #5 | 114,4 | 0,05 | - |
| #6 | 217,9 | 0,11 | - |
| #7 | 150,2 | 0,12 | - |
| #8 | 160,7 | 0,03 | - |

ES 2 626 554 T3

| Fragmento | Masa [g] | Porosidad | Radio de curvatura de la superficie externa (si existe) [mm] |
|-----------|----------|-----------|--|
| #9 | 22,1 | 0,00 | 89,4 |
| #10 | 35,0 | 0,05 | - |
| #11 | 156,2 | 0,10 | - |
| #12 | 120,4 | 0,01 | 88,7 |
| #13 | 80,5 | 0,08 | - |
| #14 | 11,3 | 0,02 | 88,2 |
| #15 | 173,7 | 0,00 | 88,0 |
| #16 | 193,6 | 0,11 | - |
| #17 | 11,0 | 0,09 | - |
| #18 | 189,3 | 0,13 | - |
| #19 | 37,1 | 0,18 | - |
| #20 | 67,0 | 0,01 | 89,5 |

Ejemplo 2

Para el segundo ejemplo según la invención se utilizó igualmente una instalación de precipitación como en el ejemplo comparativo. Se precipitó con triclorosilano e hidrógeno como en el ejemplo comparativo.

- 5 La tabla 5 muestra las condiciones de proceso.

Tabla 5

| Capa | D [mm] | T [°C] | H ₂ [Nm ³ /h / m ²] | TCS [kg/h / m ²] | Conc. [% en moles] |
|------|--------|--------|---|------------------------------|--------------------|
| A | 9 | 1070 | 184 | 368 | 25 |
| A | 58 | 1070 | 51 | 150 | 33 |
| B | 68 | 1080 | 41 | 144 | 36 |
| B | 100 | 1080 | 40 | 119 | 33 |
| B | 132 | 1080 | 35 | 107 | 33 |

ES 2 626 554 T3

| Capa | D [mm] | T [°C] | H ₂ [Nm ³ /h / m ²] | TCS [kg/h / m ²] | Conc. [% en moles] |
|------|--------|--------|---|------------------------------|--------------------|
| C | 141 | 1010 | 33 | 97 | 33 |
| C | 201 | 1010 | 20 | 49 | 29 |

A diferencia del ejemplo 1, en este caso no se precipitó ninguna capa Z externa, muy compacta.

La zona A se extendía hasta el diámetro 58 mm y se precipitó con una temperatura de 1070°C.

5 La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 368 hasta 150 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 25 a 33 %.

La morfología de la zona A era compacta sin orificios ni inclusiones. La porosidad ascendía a menos de 0,01.

Entre 58 mm y 68 mm, la zona A se transforma en la zona B de manera fluida.

La zona B seguía a continuación de la capa A en un diámetro de 68 a 132 mm a una temperatura de 1080°C.

10 La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 107 hasta 144 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 33 a 36 %.

La morfología de la zona B era bastante porosa con orificios y grietas. La porosidad ascendía a 0,11.

Entre 132 mm y 141 mm, la zona B se transforma en la zona C de manera fluida.

La zona C es la capa de cierre con un diámetro mayor o igual a 141 mm hasta el diámetro de vara objetivo de 201 mm.

15 La temperatura ascendía a 1010°C a tal efecto.

La cantidad de clorosilano por superficie de silicio ascendía a 55 hasta 97 kg/h/m² con una concentración molar en el gas soporte (H₂) de 30 a 33 %.

La morfología de la zona C es compacta, con pocos orificios y grietas. La porosidad ascendía a 0,03.

20 Las varas de silicio generadas se partieron en fragmentos - como se describe, por ejemplo, en el documento US 8074905 - y se clasificaron en fragmentos de magnitudes de aproximadamente 0,5 mm a más de 45 mm. A continuación se sometieron a una purificación química en húmedo como se describe en el documento EP 0 905 796 B1.

En este caso resultan concentraciones de metal superficial como se describe en.

25 Se seleccionó aleatoriamente y se estudió respecto a porosidad y (si existe) respecto al radio de curvatura de su superficie externa una muestra que comprendía 20 fragmentos de diferente tamaño.

La tabla 6 muestra los resultados de estas medidas.

En algunos fragmentos se pudo determinar el radio de curvatura de su superficie externa. Esto permite concluir sobre el diámetro de la vara de polisilicio policristalina (en este caso: 201 mm).

Las porosidades de fragmentos se sitúan en el intervalo de 0,01 (compacto) a 0,15 (muy poroso de la zona B).

30 Los fragmentos de polisilicio del ejemplo 2 se analizaron también respecto a su resultado en la cristalización.

En 20 varas generadas según el ejemplo 2 resultó una longitud media sin dislocación de un 97 %.

ES 2 626 554 T3

Tabla 6

| Fragmento | Masa [g] | Porosidad | Radio de curvatura de la superficie externa [mm] |
|-----------|----------|-----------|--|
| #1 | 86,2 | 0,02 | 102,9 |
| #2 | 92,4 | 0,08 | - |
| #3 | 138,6 | 0,10 | - |
| #4 | 137,8 | 0,01 | 101,1 |
| #5 | 235,9 | 0,02 | 103,0 |
| #6 | 236,8 | 0,02 | - |
| #7 | 223,7 | 0,08 | - |
| #8 | 208,9 | 0,09 | - |
| #9 | 195,2 | 0,01 | - |
| #10 | 178,4 | 0,02 | - |
| #11 | 40,9 | 0,01 | 102,8 |
| #12 | 118,9 | 0,14 | - |
| #13 | 182,1 | 0,15 | - |
| #14 | 230,2 | 0,13 | - |
| #15 | 59,4 | 0,09 | - |
| #16 | 135,8 | 0,02 | 97,7 |
| #17 | 54,7 | 0,10 | - |
| #18 | 224,0 | 0,00 | 97,8 |
| #19 | 64,0 | 0,02 | 104,7 |
| #20 | 224,5 | 0,09 | - |

REIVINDICACIONES

- 1.- Vara de silicio policristalina con un diámetro total de al menos 150 mm, que contiene un núcleo (A) con una porosidad de 0 a menos de 0,01 alrededor de una vara delgada y al menos dos zonas B y C subsiguientes, que se diferencian en su porosidad en un factor de 1,7 a 23, siendo la zona C externa menos porosa que la zona B.
- 5 2.- Vara de silicio policristalina según la reivindicación 1, extendiéndose el núcleo A hasta un diámetro de un máximo de 60 mm.
- 3.- Vara de silicio policristalina según la reivindicación 1 o 2, presentando la zona B una porosidad de 0,06 a 0,23, y extendiéndose a través de una zona de un 15 % del diámetro total hasta un máximo de un 90 % del diámetro total.
- 10 4.- Vara de silicio policristalina según una de las reivindicaciones 1 a 3, presentando la zona C una porosidad de 0,01 a 0,1 y extendiéndose a través de una zona de al menos un 50 % del diámetro total hasta un máximo de un 100 % del diámetro total, teniendo la zona C una porosidad menor que la zona B.
- 5.- Vara de silicio policristalina según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende tras la zona C una capa Z que presenta una porosidad de 0 a menos de 0,01 y se extiende a través de una zona de al menos un 90 % del diámetro total hasta un 100 % del diámetro total.
- 15 6.- Fragmentos de silicio policristalinos, obtenidos mediante desmenuzado de una vara de silicio policristalina según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 7.- Fragmentos de silicio policristalinos según la reivindicación 6, que contienen fragmentos con diferentes porosidades, así como fragmentos que presentan una superficie curvada con un radio de curvatura de al menos 75 mm.
- 20 8.- Procedimiento para la producción de varas de silicio policristalinas mediante introducción de un gas de reacción que contiene un componente que comprende silicio en un reactor, mediante lo cual se precipita silicio policristalino sobre varas delgadas hasta un diámetro de vara objetivo, caracterizado por que (a) en un primer paso se precipita hasta un diámetro de vara de 15-60 mm respectivamente un núcleo (A) con una porosidad de 0 a menos de 0,01, ascendiendo la temperatura de vara a 1000°C hasta 1150°C, ascendiendo la concentración de componente que
25 contiene silicio en el gas de reacción a un 20 hasta un 60 % en moles, y ascendiendo la alimentación de componente que contiene silicio a 100 a 550 kg/h por 1 m² de superficie de vara; (b) en un segundo paso, comenzando con un diámetro de vara de al menos un 10 % hasta un diámetro de vara de un máximo de un 90 % del diámetro de vara objetivo, se precipita una capa (B) con una porosidad de 0,06 a 0,23 sobre el núcleo (A), ascendiendo la temperatura de vara a 1030°C hasta 1130°C, ascendiendo la concentración de componente que
30 contiene silicio en el gas de reacción a un 20 hasta un 40 % en moles, y ascendiendo la alimentación de componente que contiene silicio a 80 hasta 200 kg/h por 1 m² de superficie de vara; (c) y en un tercer paso, comenzando con un diámetro de vara de al menos un 50 % hasta un diámetro de vara de un máximo de un 100 % del diámetro de vara objetivo, se precipita una capa (C) con una porosidad de 0,01 hasta 0,1 sobre la capa (B), ascendiendo la temperatura de vara a 960°C hasta 1030°C y siendo la misma al menos 20°C menor que la
35 temperatura de vara durante el segundo paso, ascendiendo la concentración de componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 15 hasta un 35 % en moles, y ascendiendo la alimentación del componente que contiene silicio a 10 hasta 130 kg/h por 1 m² de superficie de vara.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, precipitándose en un cuarto paso, comenzando con un diámetro de vara de al menos un 90 % hasta un diámetro de vara de un máximo de un 100 % del diámetro de vara objetivo, una
40 capa (Z) con una porosidad de 0 a menos de 0,01 sobre la capa (C), ascendiendo la temperatura de vara a 930°C hasta 1000°C, y siendo la misma 20°C menor que la temperatura de vara durante el tercer paso, ascendiendo la concentración de componente que contiene silicio en el gas de reacción a un 3 hasta un 30 % en moles, y ascendiendo la alimentación de componente que contiene silicio a 6 hasta 60 kg/h por 1 m² de superficie de vara.
- 45 10.- Procedimiento según la reivindicación 8 o según la reivindicación 9, desmenuzándose las varas de silicio policristalinas para dar fragmentos de silicio policristalinos en un paso de procedimiento ulterior.

Fig. 1

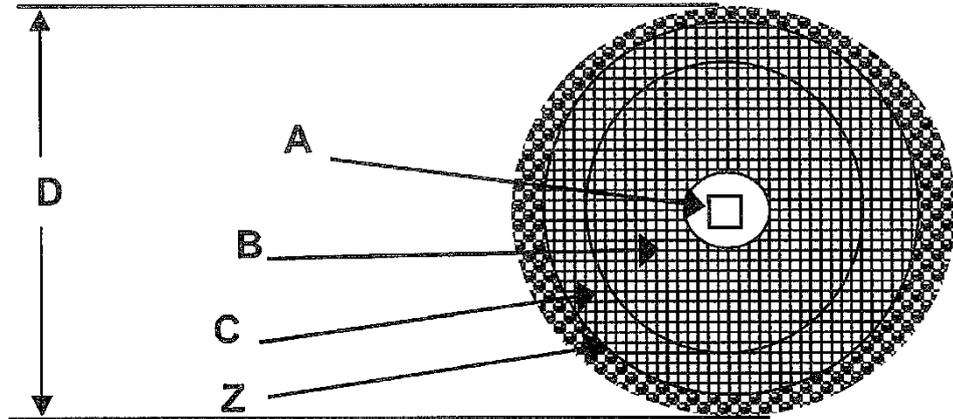


Fig. 2

